日本水産學會誌

第十九巻　第三號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 19, No. 3, 1953

目　次

昭和二十八年
日本水産學會
The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

CONTENTS

各種水産物中の動物性蛋白因子（APF）及びビタミン B12 について—I 魚介類

橋本芳郎・山田茂英・森高次郎
（東京大学農学部）

Animal Protein Factor (APF) and Vitamin B12 in Marine Products—I. Aquatic Animals

Yoshiro HASHIMOTO, Shigehide YAMADA and Takajiro MORI

1. Vitamin B_{12} content in various organs of aquatic animals was determined by HUTNER s method and results obtained are shown in Tab. 1. The most of them, especially livers, are proved to be very rich in it.

2. Growth promoting effect of the solubles on young chicks was determined, which were prepared from various parts of the following fishes, such as bonito, yellow-fin albacore, cuttlefish, oyster and baby clam. The yields and analyses of the solubles are shown in Tab. 2. By the supplement of these solubles to the all plant ration, young chicks showed considerable growth response as shown in from Tab. 3 to 5, owing to the presence of APF. However, cuttlefish meat soluble was ineffective.

緒　言

近来植物性蛋白質にはなく，動物性蛋白質にのみ存在するとされていた動物性蛋白因子（Animal Protein Factor APF）に関する研究が盛に行われている。最近（1948），E. L. RICKES[1] 等及び L. SMITH[2] 等が牛肝臓から分離した赤色針状結晶，ビタミン B_{12} が抗悪性貧血因子であると共に APF としての作用を持ちその有力な一因子である事が明かにされるに及び,[3) 4)] APF に関する研究が一段と促進されるようになつた。

従来 APF 及び B_{12} は一般に動物，特にその肝臓に多く，その資源として用いられていたが，最近 *Streptomyces griseus*[5]，*S. aureofacients*[6] 等抗菌性物質生産菌が B_{12} を多量に生産する事が明かになり，現在 B_{12} 源としては此等抗菌性物質製造廃液が専ら利用されている。

一方水産物に於ては各種魚類[7] 及び煮汁[8) 9) 10)] に可成り多く含まれている事が明にされ，高田氏[11) 14)] 等も魚類内臓濃縮物（Viscera soluble）の APF 効果に就いて多くの実験を行つている。一方 B_{12} に就いては簗瀬[15]，上田[16] 氏等の *Euglena* による定量結果が報告されている。

斯く水産物が APF 及 B_{12} の優れた資源である事は疑のない所で，水産物の此の面に於ける活用は畜産業に益するだけでなく，国民栄養上からも重要な問題である。吾々はそこで各種水産物によりよい資源を見出すと同時に APF 及び B_{12} 資源としての価値を決定する為本研究を開始した。

B_{12} の定量法には各種の方法[17) 20)] があるが，此の中最も簡単で比較的正確な *Euglena* 法を用いた。

昭和 27 年 4月 22 日受理

然し B_{12} の含量のみでは APF 効力の判定にはならないので，B_{12} を測定すると同時に後に述べる二三の魚介類の各臓器の soluble を作り，雛による成長試験を併用して，APF 効力測定の完全を期した。

本研究の一部は昭和 26 年 12 月 6 日の第 3 回委員会[21]に於て発表した。

実 験 の 部

1. B_{12} の定量

1) 方法 HUTNER[19] 氏の *Euglena* 法によつた。*Euglena* は慶大医学部衛生学研究室より分譲を受けた。B_{12} の標準用としては藤沢薬品のチトーゲンを使用し，培養は 5 cc の規模で 32°C，5 日間行つた。接種の際は菌体を滅菌水で 3 回洗滌し，最後に透過度 20% とし，駒込ピペットで 1 滴宛接種した。比濁は BECKMAN 分光光度計及伊藤式光電比色計を使用し，菌体は緑化させずに定量した。毎回 B_{12} の標準曲線を作製したが，使用した光電比色計では 0.005～0.015 mγ/cc の間で精度が高く，殆ど一定した標準曲線が得られた。試料は適当に稀釈し，4 本立で 4～5 レベルにして定量した。

各種魚介類の各臓器を細切し，0.5～1 g. 宛取り，石英砂を加え磨砕し 80°C の水で 30 分浸出後水洗定容したものと，メルクのトリプシンを加えて 32°C で 2 日間消化後同様熱水浸出したものとを用いた。尚酵素により消化した場合は添加酵素中の B_{12} の量を補正した。又試料をアルカリ処理して補正する試験も行つたが，殆んどその必要を認めなかつた。

2) 結果 Table 1 に示す通りで此の中，カツオ，キハダマグロ，アサリは後述する成長試験に使用した soluble の含量から生原料に換算したものである。

Table 1 Vitamin B_{12} contents in aquatic animals (Fresh basis)

	B_{12} γ%		B_{12} γ%
Cynias manazo		(Maiwashi)	
(Hoshizame)		liver	(12.6)
liver	1.8*	pyloric-appendage	(11.0)
heart	3.7	heart	(6.2)
stomach	0.8	stomach and intestine	(3.3)
intestine	1.0 (1.2)**	meat	(2.5)
meat	0.1 (1.4)	testis	(1.4)
Trachurus japonicus		ovary	(1.5)
(Aji)		*Pagrosomus major*	
liver	(31.8)	(Tai)	
pyloric-appendage	(6.2)	liver	(19.8)
heart	(6.2)	stomach and intestine	(1.8)
kidney	(2.6)	meat	(0.0)
stomach and intestine	(3.4)	brain	(1.9)
white meat	(0.3)	*Scomber japonicus*	
red meat	(7.8)	(Saba)	
Decapterus muroadsi		liver	(7.4)
(Muroaji)		pyloric-appendage	(5.8)
liver	(30.0)	heart	(9.0)
white meat	(0.6)	stomach and intestine	(1.0)
red meat	(7.0)	white meat	(0.9)
Sardinia melanosticta		red meat	(8.0)

Katsuwonus vagans		*Venerupis semidecussata*	
(Katsuo)		(Asari)	1.5
liver	9.2	*Ostrea edulis*	
pyloric-appendage	5.4	(Kaki)	
heart	10.0	liver	(19.0)
intestine	6.4	adductor muscle	(4.8)
Neothunnus macropterus		others	(3.4)
(Kiwada-maguro)		*Turbo cornutus*	
liver	17.5	(Sazae)	
pyloric-appendage	2.6	liver	(1.1)
stomach	1.7	meat	(0.3)
meat	1.1	*Penaeus japonicus*	
Theragra chalcogramma		(Kuruma-ebi)	
(Sukeso-tara)		liver	(11.4)
white meat	(0.3)	meat	(0.1)
red meat	(2.4)	*Stichopus japonicus*	
Loligo bleekeri		(Namako)	
(Yari-ika)		intestine	(1.1)
liver	1.4	meat	(0.5)
other viscera	1.9 (1.4)		
meat	1.6 (2.1)		
eye	0.7		

* On the water extract of untreated material.
** On the water extract of material digested with trypsin.

表に見られる通り試験した範囲では肝臓に最も多く，中でもアヂは著しく多かつた。次いで内臓では心臓，幽門垂の順になつて居り，肉は此等内臓に比べると可成り劣つている。殊にタイ，サメ等の肉では殆んどなく，一般に赤身の肉には多く，白身の肉には少いようである。此の点アヂ，サバ等で血合肉に多く，普通肉に非常に少かつた事及び心臓に比較的多い事は興味ある事である。軟体動物中二枚貝は魚類に劣らない含量を示して居り，何れも肝臓に多かつた。これに対し，イカは少なかつた。カキの肝臓に比較的多い事は栄養価が高いと在来いわれた事を裏書しているようである。

2. 雛による成長試験

南洋産カツオの肝臓，幽門垂，心臓，腸，南洋産キハダマグロの肝臓，幽門垂，胃，肉，ヤリイカの肉，内臓，カキ，アサリに就て下記の方法で soluble を作り，雛に対する成長促進効果を調べた。

1） **試料**　各臓器は肉挽にかけ細切したものを 2～3 kg 取り，適量の水を加え（肉の場合のみトリプシンを 0.2%添加），クロヽホルム及びトルオールで防腐し，35°C で 5～6 日間自己消化させた。次に塩酸で pH 3～4 に調節し，約 80°C に加熱，蛋白を凝固させ，Sharples により遠心分離後濾液を更に吸引濾過，残渣を水洗して濾液を集め，40～50°C で減圧濃縮して，水分 50 %以下の Condensed soluble とした。収量及び分析結果は Table 2 に示す通りである。

2） **方法**　本実験の目的には B_{12} 欠食で飼育した母鶏より得た雛を使用するのが望ましいが，この様な雛を得る事が出来なかつたので種鶏場より分譲を受けた白色レグホーン初生雄雛を用いた。雛は 10 羽を 1 群として，自由食により 4 週間飼育し，その間の体重増加量を測定した。

基本試料の組成は PENSACK[22] 等その他の処方に準じたが，次の通りである。

黄色玉蜀黍	45	NaCl	0.5
脱脂大豆	30	$CaCO_3$	1.75
米　糠	10	肝油カツオ (A 2,400 IU. / D. 400)	0.25
小麦麬	12		

Table 2.

"Soluble"		Yield %	Moisture %	In dry matter		
				Total N %	Ash %	B_{12} γ%
Bonito	liver	29.67	32.51	11.79	7.53	46
	pyloric-appendage	24.30	32.85	11.42	11.90	32
	heart	24.30	19.69	12.07	7.48	51
	intestine	21.43	21.46	11.72	8.96	38
Yellow-fin albacore	liver	20.90	21.62	12.03	7.58	102.1
	pyloric-appendage	19.53	41.13	11.79	12.23	22.4
	stomach	26.60	32.30	13.34	5.72	9.3
	meat	24.62	26.36	13.59	6.17	6.0
Cuttlefish	meat	26.17	48.75	12.59	8.75	16.6
	viscera	26.46	43.18	12.34	8.61	52.8
Venerupis semidecussata		9.63	32.33	9.09	18.19	20.4
Oyster		16.58	36.88	5.13	8.11	30.0
Fish Oil Residiuum Concentrate		—	50.85	9.75	24.49	65.0

尚 $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ を飼料 1 kg に対して 120 mg の割合で $CaCO_3$ に混じ添加し，基本飼料の 2 割に当る青菜を細切して加えた。

試料 soluble は高田，杉田[11)12)] 両氏に準じ，生原料に換算して 30 %に当る様に夫々添加した。尚対照群として，無添加群と米国製 Fish soluble (Western Processors の Fish Oil Residiuum Concentrate)，或は B_{12} 添加群を設けて比較に供した。

3) **結果** 雛の成長は気温，季節，経歴，飼育法によつて必ずしも一定しないので，3 回行つた実験を相互に比較する事は不可能で，同一条件で実験した場合にのみ比較し得るものである。

i カツオ各種臓器　第 1 回試験として，カツオ各種臓器 soluble を用いて，昭和 26 年 10 月 29 日より 4 週間飼育した。結果は Table 3 に示す通りで，各臓器間には著しい差は認められなかつたが，対照群と比較すれば可成り有効な事が認められ，添加 B_{12} 含量と成長の順位は大体一致してゐる。

ii キハダマグロ各種臓器　試験期間は昭和 27 年 1 月 12 日より 4 週間で，結果は Table 4 に示す通りで，今回は対照群としては，前記米国製の soluble の 3 %，6 %の 2 群を設けた。

表に見られる様に肝臓が最も優れ，幽門垂，胃，肉の順になつてゐる。しかし肝臓は B_{12} 含量が他とかけ

Table 3. Average increase of chick body weight in 4 weeks

Supplenent of solubles to diet				Average increase of body weight	Number of died	Rate of increase
Solubles		%	B_{12} γ%			
Bonito	pyloric-appendage	7.29	1.60	142.2 g.	0	115.4
	intestine	6.43	1.93	146.9	0	119.2
	heart	7.29	2.99	148.7	0	120.7
	liver	8.90	2.76	142.6	0	115.7
Fish soluble*		3.00	0.96	130.7	0	106.2
None		0	0	123.2	0	100

* Fish Oil Residiuum Concentrate (Western Processors) was used.

Table 4. Average increase of chick body weight in 4 weeks

Supplement of solubles to diet				Average* increase of body weight	Average increase of body weight	Number of died	Rate of increase
Solubles		%	B_{12} $\gamma\%$				
Yellow-fin albacore	liver	6.27	5.00	133.7 g.	215.1 g.	0	(145.2)** 155.5
	pyloric-appendage	5.86	0.77	127.9	196.6	0	(138.8) 142.1
	stomach	7.98	0.50	115.9	176.4	0	(125.7) 127.5
	meat	7.39	0.33	107.6	—	0	(116.8)
Fish soluble I		3.00	0.96	108.1	168.5	0	(117.4) 121.8
〃 〃 II		6.00	1.92	120.4	186.1	0	(130.7) 134.6
None				92.1	138.3	0	100

* Average increase of body weight in 3 weeks.

** ( ) shows the rate of increase in 3 weeks.

離れて高いにも拘らず，雛の生長では，それに応じた著しい差が見られなかつた。B_{12} 量が飽和量を遙かに超えている為，若しくは臓器中に B_{12} 以外の生長促進因子の介在する為に，B_{12} 量と雛の体重増加が必ずしも一致しないとも考えられよう。B_{12} 含量と体重増加の順位は，此の実験でも一致している。

iii 軟体類 試験期間は同年３月６日より４週間で，此の試験では対照群として B_{12}（チトーゲン）群を設けた。結果は Table 5 に示す通りである。ヤリイカの内臓が最も優れて居り，次いでカキ，B_{12}，アサリ

Table 5. Average increase of chick body weight in 4 weeks

Supplement of solubles to diet				Average increase of body weigt	Number of died	Rate of increase
Solubles		%	B_{12} $\gamma\%$			
Cuttlefish	meat	7.85	3.67	169.9 g.	0	94.3
	intestinal organs	7.94	2.38	232.3	0	128.8
Venerupis semidecussata		2.89	0.41	202.1	0	115.5
Oyster		4.97	0.95	210.7	0	116.9
B_{12} (Cytogen)		2	2.0	208.4	0	115.6
None				180.3	0	100

の順となつて居る。興味深いのはイカの肉（外套膜及び足）が無添加群より劣つている事で，原因は不明であるが，注目すべき事と思われる。尚イカ肉 soluble とイカ内臓 soluble を我々が試食比較して見たが，何等の不快味，不快臭はなかつたにも拘らず，イカ群のみは雛の摂餌状態が悪かつた。

本実験で著しい点は，カキ群は B_{12} 添加量では，B_{12} 群の約半分に過ぎないにも拘らず，雛の体重増加はむしろ後者に優り，B_{12} 以外の他の生長促進因子の存在が明かで，またイカ内臓群と B_{12} 群及びアサリ群と B_{12} 群を比較しても B_{12} 以外の APF 因子の存在が覗われる。

要　　約

1. 各種魚介類の各種臓器について，*Euglena* 法により B_{12} 含量を測定した結果，各種水産動物臓器は可成り多くの B_{12} を含有し，殊に肝臓には著しく多かつた。肉は一般に少いが血合肉には普通肉の十数倍含まれている。

2. カツオの幽門垂，肝臓，腸，心臓，キハダマグロの幽門垂，肝臓，胃，肉，ヤリイカの肉，内臓，ア

サリ，カキについて濃縮物を作り雛による成長試験を行つた結果，内臓濃縮物は APF の存在により可成り雛の成長促進に有効である事を認めた。尚 B_{12} の含量と雛の成長度とは必ずしも平行的ではない。

終に終始熱心に協力された前田安彦，甲賀喩吉両氏に感謝する。

尚本研究の一部は文部省科学研究費及農林省応用科学研究費によつたものである。

文　献

1. E. L. Rickes et. al.: *Science*, **107**, 396 (1947).
2. L. Smith et al: *Biochem. J*, **43**, Proc. viii (1948).
3. W. H. Ott: *J. Biol. Chem.*, **174**, 1047(1948).
4. C. A. Nichol et al: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 40 (1949).
5. E. L. Rickes et al: *Science* **108**, 643 (1948).
6. J. V. Pierce, et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2952 (1949).
7. P. W. Ney, H. L. A. Tarr: *Progress Reports of Pacific Coast Station*, No. 76. July, (1949).
8. A. R. Robblee et al: *J. Biol. Chem.*, **173**, 117 (1948).
9. J. Ziemba: *Chem. Eng.* **57**, No. 8, 133 (1950).
10. *Fishing Cazzet*, 34 A Oct. (1949).
11. 髙田，杉田：醱酵工学雑誌，**28**，366—368 (1950).
12. 杉田：Ibid., 〃 369—371 (1950).
13. 髙田，鈴木他：ビタミン，**4**，431 (1951).
14. 永田，小島：Ibid **4**，434 (1951)，**5**，24 **5**，27 (1952).
15. 簗瀬：日本水産学会関東支部例会講演．12 月 (1951).
16. 上田，他：ビタミン，**4**，191 (1951).
17. M. C. Coswell et al: *J. Biol. Chem*, **180** 125, (1949).
18. H. R. Skeggs: *Ibid.*, **181**, 635 (1949).
19. S. H. Hutner, et al: *Proc. Soc. Exptl.* Med., **118**, 70 (1949).
20. G. E. Boxer and J. C. Rikard: *Arch. Biochem.*, **29**, 75 (1950), **30**. 372 (1051).
21. 森，橋本，山田：第3回 APF 委員会講演 12 月6日 (1951).
22. J. M. Pensack, et al: *J. Nutrition*, **37**, 353 (1949).

各種水産物中の動物性蛋白因子 (APF) 及びビタミン B_{12} について—II. 海藻

橋本芳郎・前田安彦
(東京大学農学部)

Animal Protein Factor (APF) and Vitamin B_{12} in Marine Products—II. Seaweeds

Yoshiro HASHIMOTO and Yasuhiko MAEDA

Some of seaweeds were proved to be considerably rich in vitamin B_{12}, as shown in Tab. 2. Especially, the Japanese common food, "Asakusanori", contains much vitamin B_{12} and shows APF activity (Tab. 1). Table 1 may suggest the presence of another active substance(s) other than vitamin B_{12}. The active substance for *Euglena* in *Porphyra* was destroyed by alkali-treatment and moved little in paper partition chromatography with wet n-butanol just like B_{12} (Tab. 1 and Fig. 1). The presence of vitamin B_{12} and APF in seaweeds, a group of plant, is very interesting.

緒言

ビタミン B_{12} 及び APF の天然物に於ける分布に関しては諸氏の研究があるが，一般に動物組織特にその肝臓に豊富に含まれていることが判明している。これに対して高等植物では B_{12} は殆ど存在せず，穀類其他に *Lactobacillus leichmannii* の成長を促進する物質が含まれているが，これは B_{12} と異り，Thymidine 及び他の Desoxyribosides であるとされている。この点問題になつたのは alfalfa meal で 4 γ%の見掛上の B_{12} 活性度を示す (*L. leichmannii*)。これに就て，PEELER 等[1] は活性物質の一つは明に Thymidine によるが，その主要なものはアルカリでは破壊されないが Paper chromatography では B_{12} と極めて近い挙動をとる B_{12} 類似物であるとしている。これに対し，BICKOFF 等[2] は PEELER のいう B_{12} 類似物の存在は認めてはいるが，全活性物質の 85 %以上が B_{12} によるものでないとしている。

一方各種の微生物[3]，特に抗菌性物質生産菌は著しく B_{12} を生産することが判り，これら抗菌性物質製造廃液は B_{12} 原料として産業的に利用されている。

我々は各種水産物中の B_{12} 及び APF の測定を行い，その一部は第1報に報告したが，最近海藻中に予想外に B_{12} が多いという注目すべき結果を得た。我々が海藻に着目し，試験した根拠は主として次の三点にある。

第一は海藻が植物分類学上極めて下等でバクテリアや黴に近いことは，B_{12} 存在の可能性を予想させるように思えた。

第二は過去に報告された海藻特にアサクサノリの栄養試験の結果である。朝鮮水試[4] 及び丹下[5] はアサクサノリが栄養上極めて優れた食品であることを立証している。特に朝鮮水試の試験は，アサクサノリの蛋白が唯一の蛋白源となる様に澱粉，脂肪其他の基本飼料にアサクサノリを添加して白鼠を飼育し，その蛋白

昭和 27 年 4 月 28 日受理

が各種魚肉蛋白に劣らぬ優秀なものであることを立証している。然し，この結果を今日の知識で考えれば次の様な疑問が起る。則，これはノリ蛋白自身の栄養的優秀さを示すものではなく，或いは APF の豊富な存在により，植物蛋白であるアサクサノリ蛋白が動物性蛋白と同等の機能を発揮したためではないかという疑問である。

第三に土屋氏[6]は水産物の Co 含量を測定し，例は少いが海藻には水産動物に劣らない Co があることを見ていることである。B_{12} 中の Co 含量は 4.5 %に過ぎず，含まれるCo が凡て B_{12} に由来するとは到底考えられないし，又 Co が多いことが必しも B_{12} の多いことを示すものではないにせよ，一応試験の必要を認めた。

このような観点から先ずアサクサノリの B_{12} を *Euglena* を用いて測定した処，水産動物の肝臓には劣るが前報の筋肉其他に匹敵する B_{12} を含むことが判つた。其後海藻に就て行つた試験の概要を此処に報告する。

I. アサクサノリのB_{12} について

前述の如く，*L. leichmannii* は B_{12} 以外に Thymidine 等に response を示す。この点アルカリ処理[7]を行えば，B_{12} は破壊されるが他の活性物質は変化がないので，特に植物試料ではアルカリ処理を行つた価を補正すれば真の B_{12} の値が得られるとされている。この点 *Euglena gracilis* はこれら B_{12} 類似活性物質に殆ど response を示さない。[8)9)] 然し，ノリの B_{12} 活性物質が B_{12} であるかどうかを更に確認するため，念の為アルカリ処理と Paper chromatography による分別を行つて見た。

Tab. 2 に示すようにアサクサノリの抽出液をアルカ処理（0.2 N NaOH 濃度，100°C 30 分）すれば全く活性がなくなる。尚二三の海藻に就てこのアルカリ処理を試みたが表に示すように殆ど活性を喪失した。

B_{12} に関する Paper chromatography に関しては多くの研究があるが，これによると水飽和 n-butanol で展開すると B_{12} は殆ど動かず，他の B_{12} 類似活性物質は比較的遠くまで移動する。然しこれら報告の殆どが *L. leichmannii* によるもので *Euglena* を用いた例は PICREN[9]と 上田[10] だけである。

我々は YAKOWITZ[11] の方法に従い，アサクサノリの熱水抽出液，B_{12}（チトーゲン）を東洋濾紙 No. 2, 2.5×25 cm の濾紙片上水飽和 n-butanol を用い上昇法で展開した。20 cm 上昇させた後乾燥，1 cm 毎に切断，培養液に入れ常法通り滅菌，接種，培養を行つた。得た結果は Fig. 1 の通りで，B_{12} と同様殆ど動かない。

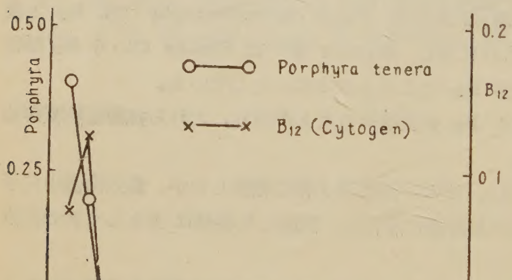


Fig. 1 mγ of V. B_{12} activity

以上 *Euglena* の response，アルカリ処理による破壊，Paper chromatography の結果から，アサクサノリの活性物質が B_{12} であることは殆ど間違いない。

II. アサクサノリの雛に対する成長促進効果

アサクサノリを all vegetable ration に添加し，その APF 効果を検討して見た。実験法は第 I 報記載の通りである。対照として無添加群と B_{12}（チトーゲン）群を設けた。使用したアサクサノリは 20 γ%（熱水浸出）の B_{12} を含むので B_{12} 群（20 γ/kg. 基本飼料）と同様になるように 100 g/kg. 基本飼料を与えた。使用ノリは大森産の上等品で，細切した添加量を 12 倍量の水と 80°C, 30 分加熱，基本飼料に混じて投与した。（この煮熟処理によつて B_{12} の約 70 %が水に移行する）

4週間の体重増加は Tab. 1 の通りで，明にアサクサノリは APF 効果を示し，B_{12} 群よりはるかによい成長を示した。これはアサクサノリに B_{12} と同時に他の成長促進因子が存在する為と考えられる。尚本実験は前報 Tab. 5 と同時に行つたものである。

Table 1. Average increase of chick body weight in 4 weeks

Supplement to basal diet	%	B_{12} γ%	Average increase of body weight	Number of died	Rate of increase
"Asakusanori" *Porphyra tenera*	10	2	221.9 g	0	123.1
B_{12} ("Cytogen")		2	208.4	0	115.6
None	0	0	180.3	0	100

Ⅲ. 各種海藻中の B_{12}

現在迄に測定した各種海藻中の B_{12} 含量は Tab. 2 に示す通りである。

まだ調査した海藻が少いので，決定的なことはいえないが，海藻には B_{12} 含量が予想外に高いものがあり，水産動物筋肉に匹敵するものがある。一般に緑藻，褐藻，紅藻による分類上の差は著しくないが，葉体が薄く，ノリと名のついたものには多いようである。藻体の比較的厚いものには少いようで，褐藻類のコンブ，アラメ，ワカメは少かつた。但しコンブはかなり古い材料によつたもので，新鮮なものについては更め

Table 2. VitaminB_{12} content in seaweeds

	Seaweeds			B_{12} γ% A*	B_{12} γ% B**
Green alagae	ウスバアオノリ	*Enteromorpha Linza*	fresh	3.9	
Brown algae	三石コンブ	*Laminaria angustate*	air-dry	0.3	
	カゴメノリ	*Hydroclathrus cancellatus*	fresh		3.0
	ウミトラノヲ	*Sargassum Tunbergii*	〃		1.2
	ホンダワラ	*S. enerve*	〃		1.0
	マカモク	*S. Horneri*	〃		0.4
	オーバモク	*S. Ringgoldianum*	〃	0.1	
	アラメ	*Eisenia bicyclis*	〃		0.3
	カジメ	*Ecklonia cava*	〃		0.6
	ワカメ	*Undaria pinnatifida*	〃		0.7 (0.1)+
	ヒジキ	*Hijikia fusifomis*	〃	1.2	
	ハバノリ	*Endarachne Binghamiae*	〃		1.5
	カヤモノリ	*Scytosiphone lomentarius*	〃		1.5
Red algae	テングサ	*Gelidium amansii*	〃		4.0 (0)
	オバクサ	*Pterocladia capillacea*	〃		1.0
	アサクサノリ	*Porphyra tenera*	〃	3.5	
			air-dry	15.0	
			〃	20.0	20.0 (0)

* On the water extract of untreated materials.
** On the water extract of materials digested with trypsin.
+ ( ) ……Alkali-treated.

て試験したい。

例は少いが，アサクサノリの生と製品の含量を比較すると，その製造過程に殆ど B_{12} の損失はないようである。又熱水浸出とトリプシン消化では殆ど差が出なかつた。

要　　約

海藻類に B_{12} が予想外に多いことを見た。特にアサクサノリは B_{12} 含量も高く，他の生長促進因子の存在と相俟つて，可成りの APF 効果を示した。これは在来各種のビタミンを豊富に含み，栄養食品として推奨されたアサクサノリの評価を一段と高めるものと思える。又海藻が比較的豊富な B_{12} 給源となり得ることは海藻の食品価値に新な知見を加えるものである。

本研究を行うに当り森高次郎教授より種々御教示を賜り研究費の一部は文部省科学研究費及び農林省水産科学技術研究費によつた。こゝに感謝の意を述べる。

文　　献

1) H. T. Peeler et al: *J. Nutrition*, **43**, 49 (1951)
2) E. M. Bickoff et al: *Arch. Bioch.*, **28**, 242 (1950)
3) E. L. Rickes et al: *Science* **108**, 634 (1948)
4) 朝鮮水試：昭和4年度事業成績　製造部 84
5) 丹下，大塚：理研彙.，29 輯 988 (1941)
6) Y. Tsuchiya and T. Makuta: *Tohoku J. Agri. Res.*, **11**, 113 (1951)
7) C. E. Hoffman et al: *J. B. C.*, **181**, 635 (1949)
8) Hutner et al: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 118 (1949)
9) J. C. Picken and W. R. Bauriedel: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **75**, 511 (1950)
10) 上田，佐藤：ビタミン **4**, 191 (1951)
11) H. Yacowitz et al: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **71**, 372 (1949)

アコヤガイ増殖に関する研究—I.
アコヤガイ浮游幼生の出現時期について

小竹子之助
(徳島県水産試験場)

Experimental Studies on the Propagation of the Pearl Oyster, *Pinctada martensii*—I. Seasonal Appearance of Planctonic Larvae Stage.

Nenosuke KOTAKE

In the present paper, the writer reports the data obtained from the experiments collecting planctonic larvae and young spats of the pearl oyster, *Pinctada martensii*. which were carried out, during June, July, August and September of 1951, at the Nasa Bay near Shishikui-machi, Tokushima Prefecture. The results of these experiments are summarized as follow:

(1) The natural production of the pearl oyster are closely affected by the conditions of environment during July.

(2) It is assumed that about 25 days are necessary for the D-shaped veliger to develop to the so-called full grown stage. In this year, the largest collection of the veliger larvae was occurred on July 20 th, and the largest one of the full-grown larvae on August 13 th.

(3) The young spats settled on collecters of these experiments are induced to belong to the same population by the statistical measurement on the destribution of shell length.

(4) No spat settles on the fresh collecter. On the other hand, the settled spats are found abundantly, after the collecter becomes dirty to some extent. It is supposed that 16–18 days are necessary for the collecter to become dirty in a suitable degree.

(5) It is concluded, therefore, that the optimum season for setting collecter seems to be about the middle of July and the maximum settlement of the spats to be about the middle of August.

I 緒　言

徳島県には相当多くのアコヤガイ真珠養殖の適地と思われる水面があるが，現在のところ母貝の不足と，この種事業の認識不足から，本県では県南に位する那佐湾に於てのみ真珠養殖事業が実施されているにすぎない。真珠母貝であるアコヤガイは，県北の鳴門附近にもわずか棲息するようであるが，主として椿泊，橘湾以南の県南の沿岸に広く分布している。しかし，アコヤガイの蕃殖保護の対策が充分実施されていないため漁民がが食用に供したり，また密に県外へ移出されていたので，現在では本県のアコヤガイ資源は減少の一途をたどつているものと考えられる。

1952年4月10日受理

アコヤガイの採苗については，三重県富士真珠研究所が昭和 24 年にアコヤガイ幼生のタンク培養実験をおこなつた結果，その発生途上の生態がいちじるしく明らかにされた。以来急速に，アコヤガイの採苗技術が発達し，三重県では大規模に採苗事業が実施されている。本場に於ては昭和 25 年以来，この種の真珠増殖事業の発展をはかるため，その第一歩としてアコヤガイ採苗試験を実施し，次第に成果を収めつゝある。本年度実施した採苗試験の結果から，当地方に於けるアコヤガイ幼生の出現状況をほゞ察知することができる。また，アコヤガイ採苗時期の適否を或る程度まで予測することもできる。こゝに，本年度の採苗試験の資料の概要を報告する。尚本試験に当つて，御懇篤なる御指導を賜つた徳島県水産試験場長本田清氏並徳島大学教授岡田克弘博士に対して深甚の謝意を捧げる。また，本調査に御協力下された四国水産株式会社真珠養殖場場員一同及資料整理に御協力下された奥田一誠氏に対して厚く感謝する。

II 材料と方法

この試験研究をおこなつた現場は，本県の最南部に位置する那佐湾である。那佐湾の地理的条件は次の通りである（第1図）。

湾は西方へ深く湾入した狭長な漏斗状を示す。湾奥より湾口までの距離は 3000 m で，巾は湾口部で 800 m，中央部より湾奥部に行くにつれて次第に狭くなる。ほゞ中央部に二子島と三ツ島と称する二つの小島がある。三ツ島以西は極めて浅く，干潮時にはその面積の約 40%は干潟となる。湾奥の西方沿岸の耕作地を除いては，南は 177m，北は 142～166m の山々で囲まれ直ちに渚に臨んでいる。南岸は湾口より中央部位まで径 0.3～1 m ぐらいの円石重伏した海岸線を作り，北岸は傾斜の急な岩礁を作るところが多い。



第1図 那佐湾全図 $\frac{1}{50.000}$

Fig. 1 Map of Nasa Bay

水深は湾口附近において 23 m，稍々北岸よりに 10～12 m 深を保つて湾入中央部まで達する。中央部はほゞ 4～5 m 深であるが，これより湾奥部に入るに従つて次第に浅くなり，二子島の南岸は 3 m，北側は 1.9 m，三ツ島東側附近では 0.45 m となる。底質は湾口より中央部までが殆んど Ssh，湾奥部では二子島南側が Msh，北側は Ssh，三ツ島附近は S である。以上のような地形から考えてもわかるように，湾内への陸水の影響は比較的に高い。殊に当地方の雨期には雨量が多いので，例えば颱風期には 200 mm 以上に及ぶ豪雨が数日間つゞくようなこともあるので，周囲の山間の腐蝕土の間を縫つてくる雨水と，また湾奥部西方の水田耕作地帯の小川を通じて運びこまれる川水によつて湾内には豊富な栄養源が供給されると考えられる。従つて，湾内のプランクトンの量も豊富である。この湾内にあらわれた主要な生物相は，湾奥で明らかな内湾性の性格を示す。即ち，アジモが繁茂し，クロダイ，イナ，アジ，アナゴ，アサリなどがみられる。中央部以東湾口部にかけては外海性へ移りゆく傾向がみとめられる。即ち，海藻ではホンダワラ，ウミウチワ，ミルなどをみるし，またブダイ，アジ，スヾキ，クロダイ，エイ，ウニ，タコ，カニ，エビなどが棲息する。

本年度の試験研究をおこなつた地点は，二子島北側に二点，南側に二点，三ツ島東方に二点，湾のほゞ中央に一点，合計 7 つの Station に於いて実施した。

調査は 1951 年 6 月 14 日から 9 月 27 日にわたる期間，2 日乃至数日の間隔おいて実施した。調査の方法はプランクトンネットによるアコヤガイ浮游幼生の採集と採苗器（Shell collector）の垂下による稚貝の附着試験をおこなつた。さらにこの期間の海況変化を知る目的で表面及び 1 m 層の海水の水温，比重，pH，潮

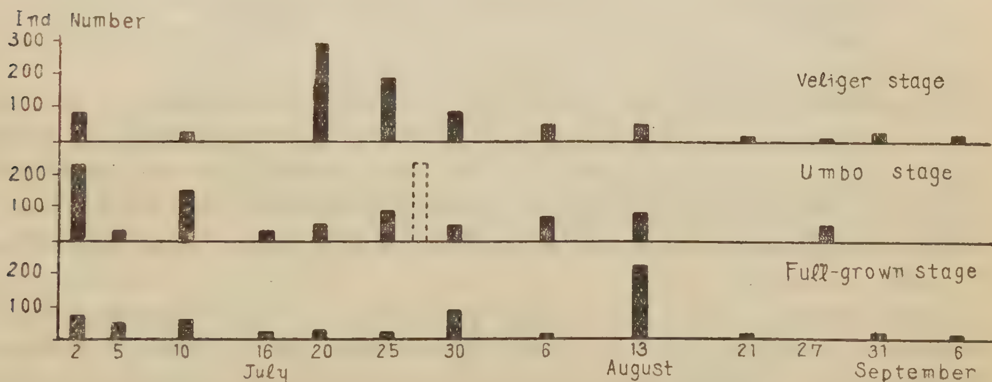
流，及び気温，天候，風向，風力，雲量の定置観測もあわせ行つた。プランクトン採集に使用したネットはミユラガーゼ 20番製の口径 35 cm のもので，その操作は深さ 3 m のところから垂直曳きを 2 回操り返しその場でフォルマリン固定をした。このようにして得られたプランクトンを実験室にもち帰り水を加えて一定量の 200 cc としたのち，更によく攪拌したうえで Sample として 10 cc をとり，これを遠心分離器で沈澱させた。この中に含まれるアコヤガイ幼生の個体数をかぞえて，これを 20 倍して，ネット操作の水量中の実数と考え，この個体数を 1000 l の水量に換算して観測値とした。採苗器は 2 m の藁縄に 70 個のサザエ殻を通したものを一連とした。これらの採苗器の垂下には二通の方法を講じた。普通は水面下 15 cm から 1 m 層に位置するように垂下し，特に附着層の水深別を試験する目的の場合には，表面下 15 cm から 4 m 層にわたるように垂下した。

さらに，稚貝着生状態を調査するために，採苗された稚貝殻長頻度分布を計測した。この場合，計測の便宜上より稚貝の蝶番線（hinge line）をもつて殻長と見做した。尚これらの頻度分度を吟味するにあたつては F 分布検定を行つた。

Ⅲ 調査の結果

（1） アコヤガイ幼生の出現時期

プランクトンネットによる採集で調査したアコヤガイ幼生の出現量は第 2 図に示す通りである。また，こ

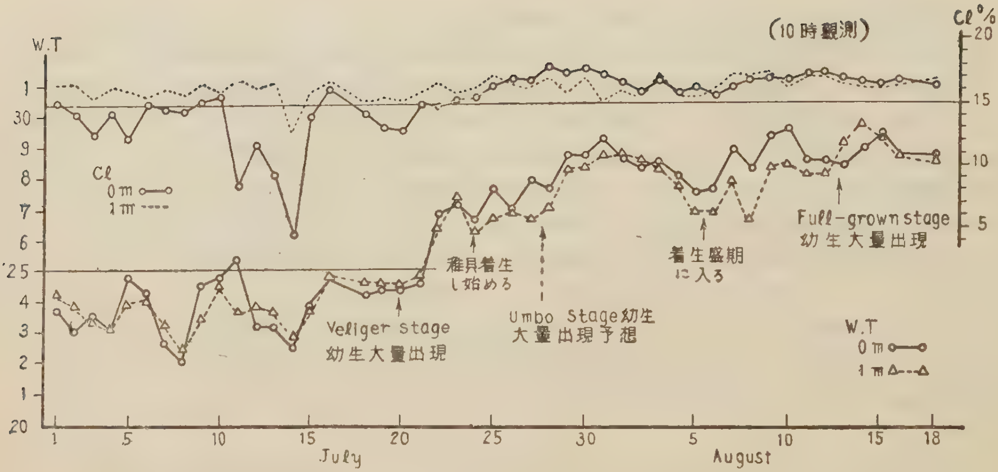


第 2 図 アコヤガイ浮游幼生出現状況（個体数/1000 l）

Fig. 2 The Appearance ratio of planctonic larvae of the pearl oyster

の期間を通じて，那佐湾の海況（水温と塩素量）を観測した結果を第 3 図に示す。この両者を比較検討すると，およその出現状況を推知することができよう。

6 月には，上旬の表面水温は最高 23.2 °C（6 月 10 日）最低 21.6 °C（6 月 8 日），中旬は最高 24.0 °C（6 月 19 日）最低 20.8 °C（6 月 15 日），下旬は最高 24.8 °C（6 月 21 日及 22 日）最低 22.6 °C（6 月 30 日）で，一般に水温の昇降がはなはだしい。そのためか，正規の放卵現象はみとめられなかつた。いくらかの放卵があつたとのしも，恐らく散発的，断続的におこされたものであらう。6 月 14 日には僅か乍ら幼生の出現がみとめられた。ついで 6 月 25 日の調査では Veliger 期幼生が比較的多く出現し，さらに発生の進んだ Umbo Stage の数も増し，7 月 10 日頃からは附着期（Full-grown stage）に入り採苗の対象となり得るものと予想された。しかるに，6 月 28 日より 7 月 20 日に至る天候が，殆んど雨降りつゞきとなつたため，7 月の海況が例年にくらべてはなはだ低温つゞきであつた。即ち，7 月上旬は表面水温の最高 24.8



第3図　水温塩素量の変化とアコヤガイ幼生出現との関係を示す図

Fig. 3　Relation between variation of the water temperature, chlorinity and natural production of larvae of the pearl oyster.

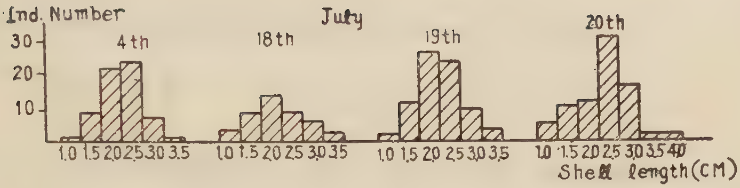
°C（7月5日）最低 22.6 °C（7月8日），中旬は最高 25.4 °C（7月11日）最低 22.5 °C（8月14日）でアコヤガイの放卵水温とされている 25 °C 以上に達したのは僅に 7 月 11 日のみであつた。このように水温上昇が例年にくらべて 25 日程もおくれた異常状況を示した。

7 月下旬に入つて，天候の回復とともに水温は急に上昇しはじめて 25 °C 以上に達した。即ち，最高 29.3 °C（7月31日）最低 26.7 °C（7月 24 日）平均 27.5 °C で平年並に復したと考えられる。この海況恢復に伴つて Veliger 期幼生の大量出現が 7 月 20～25 日にかけてみとめられ，アコヤガイ発生が本格的におこつたことが示された。特に，7 月 20 日は Veliger 期幼生の大量発生がみとめられたが，その後の発生も順調に附着期まで進んで行つたと考えられる。附着直前のいわゆる Full-grown stage 幼生の大量出現は 8 月 13 日にみられた。

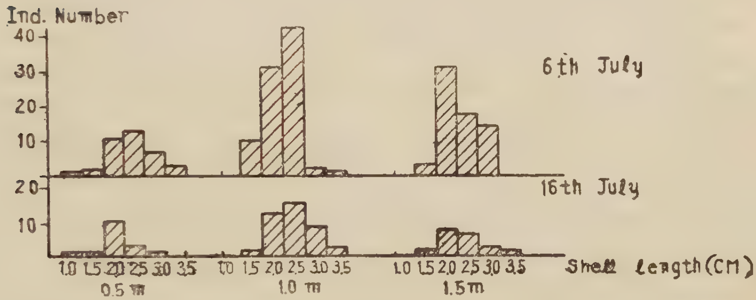
この結果から判断すると，Veliger 期から附着期までの発生に要する日数は 25 °C 以上の水温でほゞ25 日前後であろうと推定される。なお，これらの期間中の海水の塩素量は，表面層では陸水の影響と思われる変動が甚しかつたが，その恢復は意外に早く 1 m 層では 7 月 14 日を除けば大きな変動は殆んどみられず，15 ‰～17.1 ‰の範囲で示されている。従つて，幼生の出現量に及ぼす海水塩分量の影響は水温にくらべて遙かに少いもののようである。

（2） アコヤガイ稚貝の着生と採苗

投入時期を異にした採苗器の附着稚貝の殻長頻度分布を 10 月 12 日になつて測定した。其の結果は第4図に示されるように 7 月 4 日と 7 月 20 日に投入した採苗器に附着した稚貝は殻長 2.5 cm のところに一つの mode をもつた分布を示し，7 月 18 日及び 7 月 19 日に投入した採苗器は，殻長 2.0 cm に一つの mode を持つた分布を示している。さらにまた水深別の附着稚貝の殻長頻度分布を 10 月 12 日になつて測定した結果は第5図に示す通りである。即ち，7 月 6 日に投入した採苗器の場合も 7 月 16 日に投入した場合も 0.5 m 及び 1.0 m 層では殻長 2.5 cm のところに一つの mode をもつた分布を示し，1.5 m 層では殻長 2.0 cm に一つの mode をもつ分布を示している。このような分布の形からは，これらの附着稚貝はいずれの場合も一つの mode を示すのみで異なる発生群団の集合とは考えにくい。実際，推計学上の F 分布検定をおこなうと 7 月 4 日と 7 月 20 日に投入した採苗器に附着した稚貝の場合は $\alpha=0.05$ とすれば



第 4 図　殻長頻度分布図
Fig 4.　The shell-length frequencies of july 4 th, 18 th, 19 th and 20 th, Samples,



第 5 図　水深別の殻長頻度分布図
Fig. 5　The shell-length frequencies of 0.5 m, 1.0 m, and 1.5 m sea depth, samples.

$n_1=1$, $n_2=141$, $F_0=0.84<F\fallingdotseq3.91$ となり，共にその附着時期は同一であつたことが推定せられる。なお，7月 6 日と 7 月 16 日に投入した採苗器に附着した稚貝も，$\alpha=0.05$ に於て $n_1=1$, $n_2=283$, $F_0=3.455<F\fallingdotseq3.86$ となり，その附着時期は同一であつたことが推定せられる。また各水深別の附着稚貝相互間の殻長分布の検定は $\alpha=0.05$ に於て $n_1=3$, $n_2=302$ の時，$F_0=0.849<F\fallingdotseq2.62$ となり有意の差をみとめることができなかつた。

要するに，これらの稚貝はその殻長計測による頻度分布状況から，すべて同一の群団に属するものと見做され，7 月 20 日～7 月 25 日にかけて大量に出現した Veliger 期幼生が 8 月 13 日前後に附着期に達して着生したものと考えられる。

以上のように本年の附着稚貝はすべて同大群団の幼生が着生したものと見做されるが，これらの稚貝の実際に附着した数は採苗器によつて多少の変動がみとめられる。これらの違いから稚貝附着の要因を吟味すると，水温と採苗器の汚れなどが考えられる。例えば採苗器に稚貝の着生が肉眼で初めて認められたのは 7 月 24 日であつた。続いて 30 日頃から着生数を多少増し，8 月上旬にかけて着生盛期に入つた。但し，7 月 23 日以前では，すでに少数の Full-grown 幼生が出現していたにもかゝわらず採苗器への附着稚貝はみられず 7 月 24 日になつて始めてみとめられた。この間の海況変化を第 3 図によつて検討すればわかるように，水温が稚貝の着生を左右する一要因と推定せられる。即ち 25°C 以上の条件を必要とするもののようである。さらに 7 月下旬から 8 月中旬の海況をみると附着の適温は 27.5°C～28.7°C であることが示される。また，かきの採苗では採苗器を投入してから 30 分後にはその着生をみとめることができるが，アコヤガイ採苗ではカキとは異なり，採苗器に適度の汚れが必要のようである。採苗器があまりに新らしく，白くにぶく光つて見える間は稚貝の着生をみとめることができなかつた。那佐湾においては採苗器に適度の汚れを生

ずるために，16～18日ぐらいの日数を要するものと考えられる。さらに稚貝附着層の水面よりの深さは，明らかに 1.0m～1.5m 層が断然良く，0.5m 層以浅及び 2.0m 層以深では急激に着生数を減ずることが知られる。

Ⅳ 要　　約

（1） アコヤガイ幼生の出現量，従つて採苗の豊凶は7月の海況によつて左右される。本年の7月那佐湾の海況は異常に水温が低く例年に比しておよそ 25 日ほどの遅れをみた。そのため本年の採苗は豊作型とは言えない。

（2） D 型貝殻を有する Veliger 期幼生から附着期の Full-grown stage 幼生に達するまでに必要な日数はおよそ 25 日前後である。本年は Veliger 期幼生の大発生がみとめられたのが 7月 20 日で，また Full-grown stage の幼生が大量出現したのは 8月 13 日であつた。この期間中の海況は 7月下旬表面平均水温 27.5°C 比重22.03, 1m 平均水温 27.0°C 比重 21.77, 8月上旬表面平均水温 28.5°C 比重 21.95, 1m平均水温 27.8°C 比重 21.93, 8月中旬表面平均水温 28.7°C 比重 22.04, 1m 平均水温 28.6°C 比重 21.73, pH は 8.0～8.2 であつた。

（3） 採苗後およそ2カ月を経て，附着稚貝の殼長頻度分布を測定し，*F* 分布検定によつて発生の群団を推計した結果，本年の着生状態はすべてが同一群団に属する稚貝から採苗されたものと見做される。

（4） アコヤガイ採苗の場合には，附着時期までに採苗器が適度に汚れて光沢を失うことが必要である。カキの場合とは異り，採苗が新らしいほど，附着数は少い傾向が示された。那佐湾では，附着のための適度の汚れを生ずるには，およそ 16～18 日を要すると推定される。

（5） 以上のアコヤガイ幼生と出現と発生の状態ならびに採苗器への着生状態から推定すると，本年の那佐湾における採苗器投入の適期は7月中旬，附着盛期は8月中旬であつたと結論できる。また，附着層は水面より1.0mの深さが最良である。採苗器の投入については勿論幼生の出現状況に注意しなければならないが，採苗器の汚れの程度を考慮に入れる必要がある。従来言われていたように，採苗器の投入を Fullgrown stage の幼生が全幼生数の 20％以上に達するのを待つていたのでは，アコヤガイ採苗の場合には適期を失するおそれがあるように思われる。

文　　献

1） 三重水試：三重県水産試験場時報 **1** (3), (1949).
2） 結城了伍・小林新二郎：真珠の研究 **1** (1,2), (1950).
3） 広島水試：広島県水産試験場 水試だより **21** (1951).

鰹節の香氣に関する研究—I.
香気發生に及ぼす因子について

小幡彌太郎・俣野景典
（北海道大学農学部農産製造学研究室）

Studies on the Flavors of Katsuobushi—I.
On the Factors Affecting the Development of the Flavors

Yataro OBATA and Kagenori MATANO

Katsuobushi, one of the most important fishery products peculiar to Japan, is employed for giving good flavor and taste to food, being rich in some particular flavors and in nutritional value.

In manufacturing Katsuobushi and its substitutes, the moulding is one of the essential procedures. *Aspergillus repens* and *A. ruber* are well known as the excellent moulds for Katsuobushi. By inoculating them on minced meat of fishes, the authors could prove that they are responsible for the development of the characteristic flavors of Katsuobushi. (Cf. Table I)

Our experiments (Tables 2—4) were carried out to know which factors would have effects upon the development of the Katsuobushi-like flavors.

The results are summarized as follows:

1. When fat-free mackerel meat is used as the substratum, the fatty substance from mackerel meat which is added as much as 20% of the meat in weight gives the best results as comared with the fatty substances from other fishes (atka fish, herring, cod liver and flat fish), cuttl-fish liver, and plants (soy-been and linseed). (Table 2 & 3)

2. Substrates other than fish meat, such as casein, soybean cake and tofu, give Katsuobushi-like flavor, when they are previously smoked and mixed with the fatty substance from mackerel meat which is added as much as 20% of the substratum in weight. Casein gives especially good flavor, which is quite similar to that given by fish meat. (Table 4—6)

3. Thus the development of Katsuobushi-like flavor is known to be affected by the nature and amount of the fatty substance from fish meat and by smoking, but scarcely by the nature of the proteinaceous substratum.

緒　言

鰹節は吾国特有の水産製品で国民の嗜好する香味を有する栄養価高き調味料である。この鰹節は主にマガツオ〔*Katsuwonus vagans* (Lesson)〕を原料として造られるが，この他にマグロ，サバ，アジ等を利用して類似品（雑節）が多く造られている。

従来より鰹節の呈味及び黴に関する研究は多いが，香気[1) 2) 3)]に関しては甚だ少い。

1952年 4 月 12 日受理

著者等は鰹節の特有香気の発生機構を究明すると共に香気成分の単離，本体解明の目的で研究を試みた。本報告に於ては鰹節香気の発生に及ぼす各種の油脂，基質及び燻烟処理の影響について述べる。

実　験　の　部

I. 魚種別による香気の差異

常法により製造せる各種魚類の裸節を細片となし，之をエルレンマイヤーフラスコに取り，綿栓を施し，殺菌後焼津産鰹節より分離せる優良菌種 *Aspergillus ruber* 及び *Aspergillus repens* を接種し，30～32°C の恒温槽中にて 20 日間培養した後，日乾し，其香気を検した。(Table 1.)

Table 1.

Sample	Growth of the mould	Flavor
Mackerel	++	Katsuobushi-like : strong
Herring	++	Katsuobushi-like : weak
Atka fish	++	Katsuobushi-like : weak
Shark	+	Unpleasant ammonia-like : strong

サバ〔*Scomber tapeinocephalus* (Bleeker)〕ニシン〔*Clupea pallasii* Cuvier *et* Valenciennes〕ホッケ〔*Pleurogrammus azonus* Jordan *et* Metz〕は何れも鰹節様香気を発生するが，サバは他のものに比し香気強く且つ良好であつた。サメはアンモニア臭強く，不快臭を発する。魚種により差異が認められることはその体油に関係があるものと推定される。

II. 添加油脂の種類と香気

サバ魚肉の裸節を細片状に砕き，酒精にて十分に脱脂，乾燥，酒精を完全に除去，エルレンマイヤーフラスコに収め，各種油脂を添加してよく混和，綿栓を施し，殺菌後，*Asp. ruber*, *Asp. repens* を殺菌水に懸濁したものを噴霧し，30～32°C の恒温槽中にて 20 日間培養した後，香気を検した。(Table 2)

Table 2.

Fatty substance added		Weight of fat-free mackerel meat(g)	Growth of the mould	Flavor
Kind	Weight (g)			
Mackerel	2	10	++	Katsuobushi-like : strong
Herring	2	10	++	〃 : weak
Atka fish	2	10	++	〃 : weak
Cod liver	2	10	++	〃 : very weak
Cuttle-fish liver	2	10	++	〃 : very weak
Hardened oil (squid liver)	2	10	++	〃 : very weak
Flat fish	2	10	++	〃 : weak
Soy-bean	2	10	++	Fruity : strong
Lin-seed	2	10	++	Fruity : strong
Control	–	10	+	Ammonia-like : strong

鰹節様香気強きものはサバ体魚にして，ホッケ，ニシン，アブラガレイ体油は之に次ぎ，大豆及び亜麻仁油の如き植物油脂は果実様エステル臭強く，鰹節様香気は認められなかつた。イカ，スケソウダラ肝油及び硬化油は微かに認められる程度であり，対照として油脂を添加せざる脱脂魚肉はアンモニア臭強く，不快臭であつた。

III. 油脂含量と発香との関係

脱脂サバ肉の細片に種々の割合をもつて油脂を添加,混和して, 前記の方法により *Asp. ruber*, *Asp. repens* を培養し, 日乾後, 香気を検した。

脱脂魚肉に対し魚油 20 % 添加したものは一般に強い鰹節様香気を発生した。これに対し 10 % 添加に於ては節様香気弱く, 往々アンモニア臭を発するが, 30 %添加は発黴不良, 油焼け臭をともなう。又植物油脂（大豆, 亜麻仁油）は果実様香気強く, 節様香気を認める事が出来なかつた。対照試験として行つたものは何れも油焼け臭強く不快臭であつた。(Table 3)

Table 3.

Fatty substance added: Kind	Fatty substance added: Weight (g)	Weight of fat-free mackerel meat (g)	Growth of the mould	Flavor
Mackerel	1	10	++	Katsuobushi-like : weak
	2	10	++	〃 : stronger
	3	10	+	Rancid
Atka fish	1	10	++	Katsuobushi-like : weak
	2	10	++	〃 : strong
	3	10	+	Rancid
Herring	1	10	++	Katsuobushi-like : weak
	2	10	++	〃 : strong
	3	10	+	Rancid
Flat fish	1	10	++	Katsuobushi-like : weak
	2	10	++	〃 : weak
	3	10	+	Rancid
Soy-bean	1	10	++	Fruity : weak
	2	10	++	〃 : strong
	3	10	+	〃 : strong
Linseed	1	10	++	Fruity : weak
	2	10	++	〃 : strong
	3	10	+	〃 : strong

IV. 基質の影響について

魚肉以外の蛋白体を基質として用い, この一定量をエルレンマイヤーフラスコに取り, 綿栓を施して, 殺菌後, *Asp. ruber*, *Asp. repens* を接種し, 30～32°C の恒温槽にて 20 日間培養した後, 日乾し, 香気を検した。(Table 4)

Table 4.

Basal medium	Growth of the mould	Flavor
Casein	++	Boiled shrimp-and ammonia-like : weak
Soy-bean cake	++	Miso-like : strong
Tofu	++	Miso-like : strong
Control (fat-free mackerel meat)	++	Boiled shrimp- and ammonia-like : strong

カゼインは脱脂サバ肉に近い香気を発生したが, 植物性蛋白体の脱脂大豆及び豆腐は何れも強い味噌様臭を発した。

V. 燻烟の影響について

前記各基質を節製造時に於ける燻烟操作と同様に楢鋸屑を用いて燻烟し, これを試料として一定量をエルレンマイヤーフラスコにとり前と同法にて *Asp. ruber*, *Asp. repens* を接種培養して, 日乾後, 香気を検した。(Table 5)

Table 5.

Smoked basal medium	Growth of the mould	Flavor
Casein	+++	Katsuobushi- and ammonia-like : weak
Soy-bean cake	+++	Miso-like : weak
Tofu	+++	〃 : weak
Control (fat-free mackerel meat)	+++	Katsuobushi- and ammonia-like : weak

燻烟処理を施すことによつて発黴良好となり，カゼインは弱いアンモニア臭をともなうが，節様香気を発生することを認めた。脱脂大豆及び豆腐は節様香気を認められず，味噌様及び麹様臭の発生を見た。

VI. サバ体油添加基質の黴付による発香

各基質に鯖体油を 20 % 添加し，十分に混和し，一部をとり之に樫鋸屑を以て燻烟を施し，夫々エルレンマイヤーフラスコにとり前記同法にて殺菌後，*Asp. ruber*, *Asp. repens* を接種培養した後，日乾し，其の香気を検した。(Table 6)

Table 6.

Basal medium		Mackerel oil added (g)	Smoking	Growth of the mould	Flavor
Kind	Weight (g)				
Casein	10	2	No treatment	++	Katsuobushi-like : weak Boiled shrimp-like : very weak
Soy-bean cake	10	2	No treatment	++	Katsuobushi-like : very weak Miso-like : very weak
Tofu	10	2	No treatment	++	Katsuobushi-like : very weak Miso-like : very weak
Control (fat-free mackerel meat)	10	2	No treatment	++	Katsuobushi-like : strong
Casein	10	2	Treatment	+++	Katsuobushi-like : strong
Soy-bean cake	10	2	Treatment	+++	〃 : weak
Tofu	10	2	Treatment	+++	〃 : weak
Control (fat-free mackerel meat)	10	2	Treatment	+++	〃 : stronger

サバ体油を添加せる時は基質の種類に関係なく節様香気の発生することを見た。特に燻烟処理を行つたカゼイン基質では魚肉と殆んど差がなかつた。

要　　約

鰹節類の特有香気は脂肪分解力に富む優良菌 *Aspergillus glaucus group* の *Aspergillus ruber* 及び *Aspergillus repens* 等の黴付により発生するものであり，その香気は油脂の性状及び含有量に関係があり，特有の芳香は燻烟により発生することが解つた。

又基質としては魚肉が最も良く，他の動，植物性蛋白体に於ては大差なかつた。即ち鰹節様香気の発生には蛋白体基質の種類は殆んど影響なく，魚体油の種類，含有量及び燻烟処理が関係することが解つた。

文　　献

1) 中沢，武田，末松：日農化，**10**，1137 (1934).
2) 吉川，小杉：日水誌，**6**，(2) 1 (1937).
3) 須山：日水誌，**14**，254 (1949).

鯨肝油の分子蒸溜に関する研究-III.

山川健重・鴻巣章二・森高次郎
(東京大学農学部)

Studies on the Molecular Distillation of Whale Liver Oils—III

Takeshige YAMAKAWA, Shoji KONOSU and Takajiro MORI.

The present paper deals with the biological activities of vitamin A in fin whale liver oil and the distillate distilled at 10^{-3} mmHg. The results obtained are summarized as follows:

1. The biological potency (47,800 U. S. P. units) of the whale liver oil was found to be higher than that (39,900) assayed by spectrophotometric method of OSER, wheras the distillate showed nearly the same potency (138,600) biologically as spectrophotometrically.

2. Although the apparent increase of vitamin A by molecular distillation is, therefore, amounted to 123 % spectrophotometrically, that estimated by biological method is only 85 %, which is still quite higher than those reported previously by other authors.

は し が き

鯨肝油を分子蒸溜することにより，溜出油に含まれるビタミン A 総収量が増加し，時には 2 倍以上に達することに就ては第 1,2 報に述べたが，それ等はすべて BECKMAN 光度計による測定値に基いている。

そこで今回長須鯨肝油を分子蒸溜して総収量 223 % に達した際の原肝油と Fr. 1 をラッテに与えた時，そのビタミン A 効力が果して BECKMAN 光度計による測定値に一致するか否かを試験した。

実 験 方 法

動物試験は米国薬局方 (14 改正米局方 (1950)) に従つて行つた。即ち昭和 26 年 10 月 23 日より 10 月 28 日迄に当研究室に於て分娩させたラッテを成る可くビタミン A 及びプロビタミン A の少い飼料で飼育し，その中から 35—40 g のもの 40 匹を選び 11 月 19 日より一齊に次の如き組成のビタミン A 欠乏基本飼料を糊状に練つて与えた。

Table 1. Composition of Vitamin A test diet (%)

Protein of horse-flesh	18
Starch of potato	65
Olive-oil	5
Salt mixture	4
Yeast dried	8
Vitamin D_2	Sufficient amount

尙，上の飼料は何れもカールプライス反応のなくなる迄精製したものである。

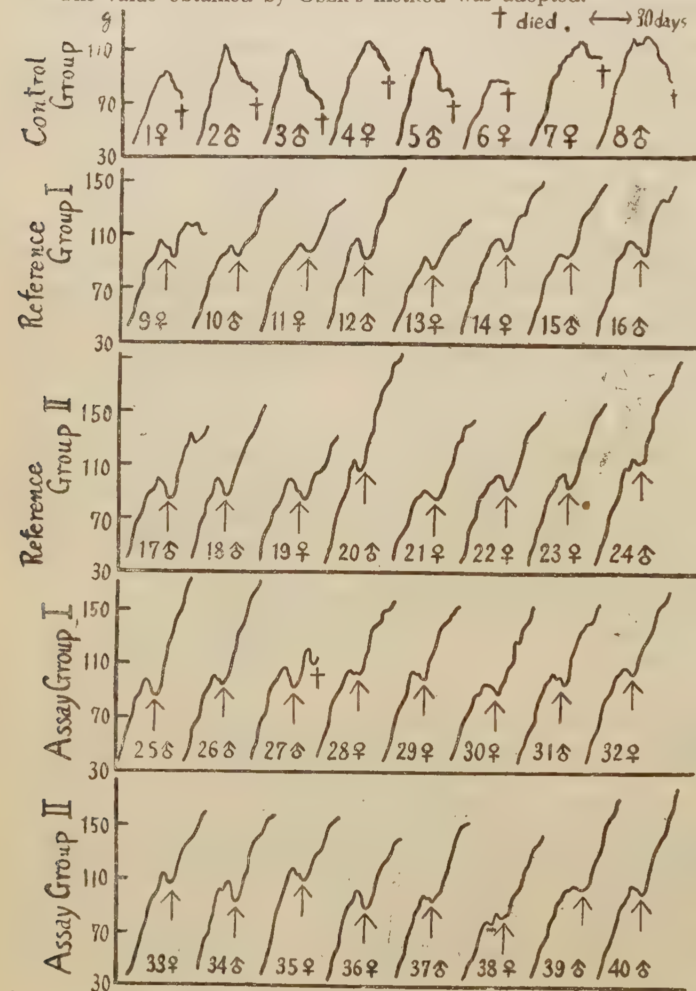
以上の A 欠飼料で飼育した結果，ラッテは大部分 25—30 日目に Xerophthalmia の症状を呈し始め，やや体重を減少し始めた。体重増加が停止してから 7 日後に順次，性別，系統，体重，眼疾の程度等を考慮し，成る可く平均 8 匹ずつ 5 群に組合けし無給与対照群には全期間を通じて A 欠基本飼料のみを，標準群 I，II には飼料の外に一定量の米局方の標準ビタミン油を，検定群には肝油 (第 2 表参照) をオレーフ油に

1952 年 4 月 16 日受理

Table 2. Results of assay

		OSER's Method		Biological Mathod			
	Kg.	U. S. P. Units	Yield (%)	Groups	U.S.P. Units fed to each rat per day	Biological potency (U.S.P.U.)	Yield (%)
Fin Whale Liver Oil	42.8	39,900	(100)	Assay Group I	5 (129γ)	47,800	(100)
Distillate Fr. 1	25.25	138,600	205.4	Assay Group II	6 (46γ)	138,600	171.0
Distillate Fr. 2	5.84	49,300	16.9				14.1*
Residue	11.71	8,100	0.3				
Total of Fr.			222.6				185.1
U.S.P. Vitamin A Reference Standard (10,000 U.S.P.U.)				Reference Group I	3 (300γ)		
				Reference Group II	6 (600γ)		

* The value obtained by OSER's method was adopted.



Arrows indicate the beginning of Referlnce and Assay oil Supplementation.

溶かし1週2回強制経口投与し以後 28 日間のラッテの状態を観察した。

実 験 結 果

以上の方法による検定の結果は第2及び第3表の如くラッテの成長曲線は下図に示す如くである。

即ち無給与対照群は Xerophthalmia を呈し体重が減少して悉く死亡したが，標準群Ⅰ及びⅡは 28 日間に平均 47.3g 及び 63.8g の体重増加を示し眼疾も完治するか，少くとも快方に向つている事より見て吾々の基本飼料に誤りないものと考えられる。又，検定群Ⅰ，Ⅱも（Ⅱの 1 匹が死亡した外は）標準成長をし28日間に平均 65.6g 及び 60.3gの体重増加を示した。

従つて第2表に於ける様に検定群Ⅰに於ては其の体重増加量は標準群Ⅱのそれに匹適し，検定群Ⅱに於ても略々標準群Ⅱに匹適する。即ち，検定群Ⅰの長須原肝油は 47,800単位と OSER による 39.900 単位よりやや大

Table 3. Results of assay for each group

Group	Rat No.	Sex	Litter	Starting wt. of depletion period	Initial wt. of assay period	Final wt. of assay period	Gain in wt. during assay period
				g	g		
Control Group	1	♀	A	37.0	82.5	died after 6 days	
	2	♂	E	39.0	100.5	〃 18	
	3	♂	E	40.0	98.5	〃 18	
	4	♀	F	38.0	115.5	〃 10	
	5	♂	G	38.5	102.0	〃 15	
	6	♀	I	35.5	89.5	〃 5	
	7	♀	J	39.5	105.5	〃 8	
	8	♂	N	38.0	111.5	〃 11	
average wt.					100.7		
Reference Group Ⅰ	9	♀	A	37.0	98.5	112.0g	13.5g
	10	♂	A	37.5	91.5	147.0	55.5
	11	♀	B	37.5	97.0	139.0	42.0
	12	♂	E	38.5	95.0	162.5	67.5
	13	♀	K	38.0	86.5	124.0	37.5
	14	♀	F	37.5	102.0	153.0	51.0
	15	♂	I	37.0	97.0	154.0	57.0
	16	♂	M	37.0	103.5	157.5	54.0
average wt.					96.4		47.3
Reference Group Ⅱ	17	♂	D	38.0	85.0	141.0	56.0
	18	♂	E	36.0	86.0	155.5	69.5
	19	♀	E	36.0	90.0	134.0	44.0
	20	♂	F	36.5	114.5	196.0	81.5
	21	♀	I	39.0	86.5	146.0	59.5
	22	♀	I	38.0	95.0	153.5	58.5
	23	♀	M	36.0	95.5	159.5	64.0
	24	♂	O	37.5	114.5	192.0	77.5
average wt.					95.9		63.8
Assay Group Ⅰ	25	♂	A	36.5	85.0	175.5	90.5
	26	♂	B	35.5	96.5	175.0	78.5
	27	♂	C	38.5	92.0	died	
	28	♀	C	38.0	104.0	159.0	55.0
	29	♀	D	38.0	99.0	155.5	56.5
	30	♀	K	39.0	91.0	155.0	64.0
	31	♂	M	37.5	102.0	156.5	54.5
	32	♀	P	39.5	105.5	165.5	60.0
average wt.					96.9		65.5
Assay Group Ⅱ	33	♀	A	38.0	105.5	162.0	56.5
	34	♂	B	38.0	91.5	159.5	68.0
	35	♀	F	35.5	114.5	159.5	45.0
	36	♀	H	34.0	89.0	142.0	53.0
	37	♂	I	37.0	95.0	152.5	57.5
	38	♀	L	37.5	86.0	144.5	58.5
	39	♂	N	37.5	103.5	169.5	66.0
	40	♂	O	37.0	102.5	179.5	77.0
average wt.					98.4		60.3

なる値を示し，検定群Ⅱの蒸溜油 Fr. Ⅰはその体重増加 60.3 g を若し標準群Ⅱの体重増加 63.5 g と先ず同じと見做すならば 138,600 単位となり Oser 法による単位と略々一致する。

仮に Fr. 2 の生物的効力も Oser 法による単位と一致するものとすれば A 総量は 185 % となり，

Oser 法による 223％ より少いが，然し尚 2 倍に近く，従来云われて来た数値より相当大きい。

摘　　要

1) 長須鯨肝油の生物的効力は Oser 法による単位の 6/5 を示した。
2) 同蒸溜油は試験ネズミの体重増加 60.3 g を若し標準群の体重増加 63.5g と同じと見做せば生物的効力と Oser 法による単位とは略々一致することとなる。
3) 生物的効力に基いた，分子蒸溜によつて得られる A 総量は 185％ となり，Oser 法による 223％ より少い。

本稿を終るに当り，多大の研究費を補助された日本水産株式会社に対し深甚なる感謝の意を表する。

水産物の腐敗に関する研究—VII.
サメ肉の尿素分解細菌について

清 水 亘・日 引 重 幸

Studies on Putrefaction of Aquatic Products—VII.
On Urea- splitting Bacteria in Shark Muscle.

Wataru SIMIDU and Sigeyuki HIBIKI

It was found that the process of putrefaction, in the course of storage of shark muscles cooked at above 55°C, followed the curve general in usual fishes in place of the ammonia-developing curve characteristic of the shark. A great quantity of ammonia was however generated from the cooked muscle when it was infected with several kinds of urea-splitting bacteria separated from the shark or a salted fish. It is thus presumable that urea in the shark muscle may be decomposed only by certain limited kinds of bacteria.

We observed that these bacteria, except only one kind of species, shoud be killed or their growth considerably retarded by cooking at 55°C.

サメ肉を 55°C に加熱するとサメ肉特有のアンモニア発生曲線が現われないで，普通魚肉と同様の腐敗経路を辿るようになることが発見された。

実験 I. ドチザメの新鮮肉をフラスコに入れ，それぞれ 65°, 60°, 55°, 50° 及び 45° の温湯中で約1時間加熱して定温に達せしめ，更にそれぞれの温度の恒温器中に 2.5 時間保つた後，18°C に貯蔵して揮発性塩基窒素及び pH を測定した。その結果は Fig. 1 の通りである。

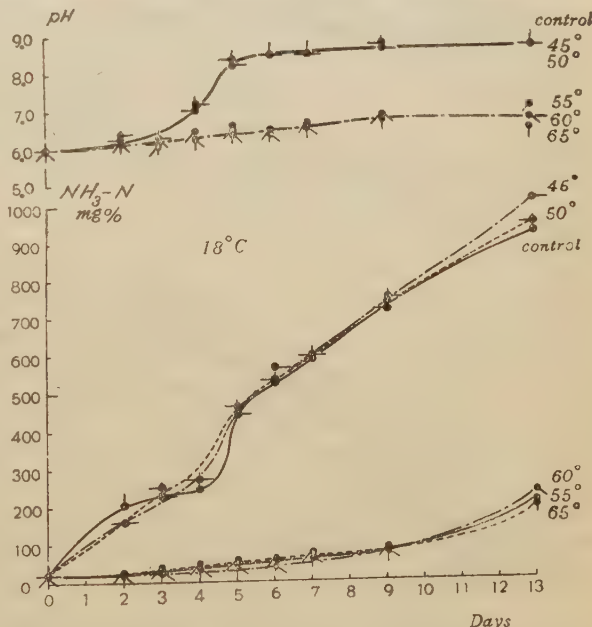


Fig. 1 The ammonia-developing and pH curves of the shark muscle cooked at several temperatures.

図に見るように，はつきり2群に分れ，50° 以下に加熱したサメ肉及び対照肉（無処理）はサメ肉特有のアンモニア発生曲線を現わすに反し，55° 以上に加熱したサメ肉は塩基窒素の発生が遅れ，普通魚肉の腐敗と同様の傾向を示している。pH 曲線もこれと併行している。この事実はサメ肉の尿素分解は或る限られた種類の細菌によつてのみ行われ，しかもそれらの細菌は 55° で死滅することを示すものである。

そして対照肉に於ては明かに曲線上の階段が現われているが，50° 及び 45° 加熱肉

1952 年 4 月 30 日受理

においてはそれが不明瞭である。その原因は前報で述べたように，加熱によつて肉質が崩解し，細胞内の尿素が細菌によつて侵され易くなつたためであろう。

実験 II. 55°C に加熱したサメ肉の腐敗が普通魚肉の腐敗と全く同じであるかどうかを確めるため次の実験を行つた。ツノザメ及び普通魚のマサバ，アカガレイの肉をそれぞれ1組はそのまま，他の1組は 55° で 3.5 時間加熱し，15° に貯蔵して揮発性塩基窒素及び pH の変化を観察した。サメ肉はこの他に加熱後細菌源として鰓の粘液を接種したもの及び 100°，2時間加熱したものについても試験した。結果は Fig. 2 の通りである。

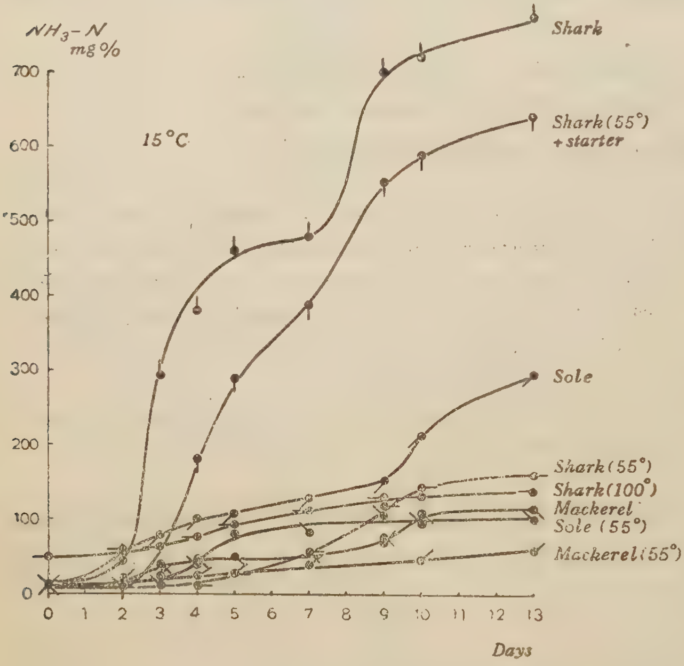


Fig. 2 The putrefaction curve of the muscles, raw and cooked respectively, of shark, mackerel and sole.
( ) shows temperatures at which fishes were cooked.

サメ対照肉（無処理）は典型的曲線を画き，加熱後細菌を接種したものは前述の理由により階段の現われない曲線を画いて多量のアンモニアの発生が見られる。之に反してサメ加熱肉に於ては塩基性窒素の発生が遙かに緩慢で，普通魚肉及びその加熱肉と，多少の遅速はあるにしても殆ど等しい。pH 曲線も繁雑をさけて表示しないけれども Fig. 1 に於けると同様にはつきり区別せられた。これによつて 55° に加熱したサメ肉の腐敗は全く普通魚肉の腐敗と同様であり，尿素の分解は特殊の細菌によることが明かにされた。

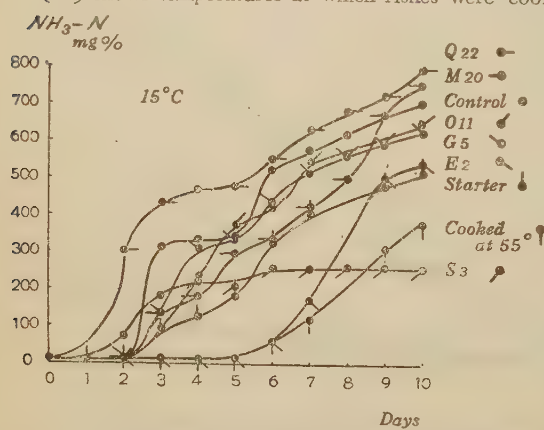


Fig 3 The ammonia-developing curve of the shark muscle cooked at 55°C and infected with several kinds of urea-splitting bacteria.

実験 III. 京都大学水産学教室木俣研究室に於てサメ肉及びサンマから分離した尿素分解細菌の分譲を受け，ツノザメの 55°，3 時間加熱肉に接種し，また1組は同じ菌を生肉に接種した後 55°に3時間加熱し，15° に貯蔵して試験した。その結果は Fig. 3 及び Fig. 4 の通りである。

これによれば 55° 加熱サメ肉はアンモニアの発生が遙かに遅れるのに比べ，尿素分解細菌を接種した組は，細菌の繁殖力及び尿素分解力に多少の差異はあるにしても，何れも対照肉（無処理）と殆ど同様に短時日間に多量のアンモニ

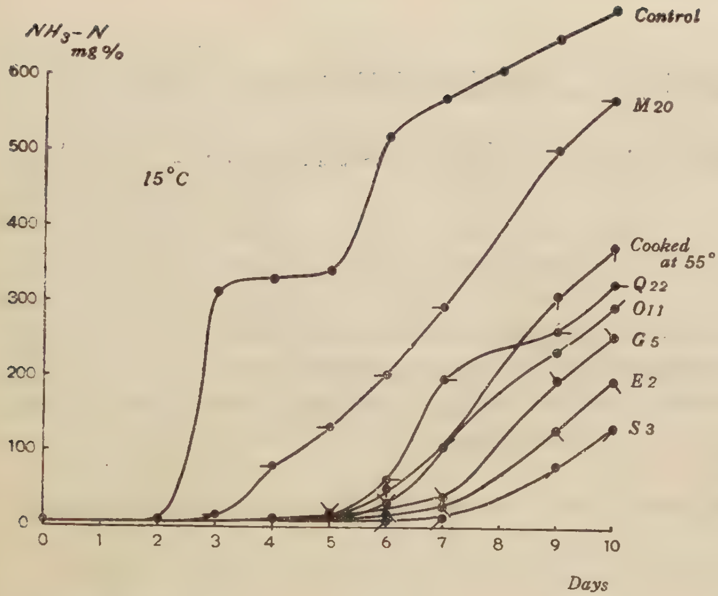


Fig. 4 The ammonia-developing curve of the shark muscle infected with the same bacteria as in Fig. 3 and cooked at 55°C.

アの発生が起る。そして 1, 2 のものに繁殖力又は分解力の極めて強いものと比較的弱いものが見られる。

細菌を接種した後 55° に加熱した組に於ては大多数のものが 55° 加熱肉と同様にアンモニアの発生が遅れ，明かに死滅又は繁殖力を阻害されたことが窺われる。ただ 1 種だけが 55° 加熱により死滅をまぬがれた。これはサンマから分離された有胞子桿菌で，その他のものは無胞子桿菌であることが観察されている。

要　　約

以上の実験によつて，サメ肉中の尿素は数種の限られた細菌のみによつて分解され，一般の腐敗細菌はサメ肉実質を侵すが，尿素には作用しないように見える。

そして尿素分解細菌の多くのものは 55° 数時間の加熱によつて死滅するか或は少くとも発育が阻害され，稀に 55° 加熱によつて生き残る種類のものが存在する。

（菌株の分譲を受けた木俣研究室に感謝の意を表する。本研究は文部省科学研究費による業績の一部である。）

揮発酸の溜出比による鮮度判定法の研究—IV.*
第二溜出比が 100 以上になる原因について

浅川末三
(南海区水産研究所)

Studies on Freshness Determination of Fish Meat by the Distillation Ratio of Volatile Acids——IV.
The Cause of the 2nd Distillation Ratio Exceeding 100 Percent

Suezo ASAKAWA

On the basis of the results obtained from the previous experiments the author has made the assumptions as follows:

(1) Volatile acids in fish meat may consist of two kinds, one being free acids, and the other bound acids.

(2) The second distillation ratio of the acids from fresh meat of fish exceeds 100 percent because the bound acids are greater than the free acids in amount so that few acids could be obtained in the first distillation.

(3) However, the amount of the free acids increase, while the bound acids decreasing, in response of deterioration of the meat. Such fluctuations in the acids seem to account for the second distillation ratio lowering below 100 percent in case of a spoiled meat.

In order to prove the above assumptions the following experiments have been carried out.

Prepare three kinds of samples from fresh meat of fish; minced meat, its water exudation, and a protein-free solution by treating the sample with 20% sodium tungstate. The similar group of the samples is prepared from the spoiled meat of a fish. Apply steam distillation to each sample.

It was found as a result that the free acids were almost removed dy exudation, for volatile acids contained in the residue of the exudation were measured but little.

When free volatile acids were wrapped as a reagent together with gelatin, they were formed into bound acids to some extent, as the results are shown in Tables 1 to 3.

I 緒言

魚肉を直接硫酸々性下にて水蒸気蒸溜に附すと，鮮度低下に伴つて溜出比が減少してくる事の機構については，第II報[1]にて報告した如く揮発酸組成が高級酸側に移動する事による。而し乍ら第I報[2]実験及び第II報[3]供試量の吟味に見る如く，魚肉鮮度が良好の場合には第二溜出比が 100 以上を取り腐敗の場合には 100 以下である事の説明は試薬を用いての実験にては出来なかつた。即ち鮮度良好の魚肉中に含有されているだろうと予想する酸組成の場合（第II報実験 q,r Table 22）に於いて第二溜出比は 82 にして 100

1953 年 6 月 1 日 受理 南海区水産研究所業績第 54 号（印刷費負担）

* 1953 年 4 月 5 日 農学大会水産部会に於いて概要を発表した。

以上にはならなかつた。

然らば何故に鮮度良好魚肉の第二溜出比が 100 以上即ち蒸溜の 進むに従つて 或る溜出液量まで酸溜出が増大するのであろうか。

筆者は，試薬のみの蒸溜にては 100 以上を取る事がなく（乳酸の如く第二溜出比が 100 以上を取るものもあるが脂肪酸と混合されると 100 以下になる）魚肉を直接蒸溜すると この現象が生ずる事より次の如くに考へた。即ち魚肉中の揮発酸は，肉中水分と同じく遊離状態のものと結合状態のものがあり，水蒸気蒸溜により先づ遊離状態の酸が始めに溜出され，遅れて結合状態の酸が溜出される。遊離酸のみならば試薬試験の如く酸の溜出状態は逓減をして溜出比は溜出区に従つて減小をするが，結合酸があると硫酸によつて順次遊離状になつて溜出されるので第二溜出比が 100 以上を取る場合が生ずる。而して この結合酸の硫酸による遊離化は鮮度により難易があり，良好程困難であるか又は良好程結合酸が遊離酸より多い。従つて鮮度良好魚肉程溜出比が溜出区に従つて大となり，その 最大値が遅れ（第Ⅰ報実験 3）而して 第二溜出比が 100 以上の大たる値を取る。尚この結合酸は恐らく魚肉蛋白及び脂肪に結合又は包まれているのであらうが主たるものは蛋白と考える。

以上の想定を確める為に次の実験を行つた。

Ⅱ 実　　験

A. 除蛋白試験

鮮度良の試料（市販キハダ肉にして試験紙による pH 5.4，減圧法による揮発性塩基窒素量 19 mg %）及び不良の試料（スマガツヲを丸の儘数日間室温放置したもので 同様 pH 5.8，揮発塩基 38 mg%）の肉を乳鉢にて良く擂潰し 20 g を秤取し 5 % H_2SO_4 100 cc を加え（全容 120 cc となる）常法[3] の如く水蒸気蒸溜を行い各分溜液の酸度を N/50 NaOH にて滴定し溜出比を算出する。一方擂潰肉 40 g を秤取し CO_2 を除去した蒸溜水 80 cc を以て30 分間浸出を行い 3,000 rpm 15 分間遠心分離して上液（稍混濁）を集め，沈澱は更に水 40 cc を加えて同様遠心分離して上液を合一し，その半量を水にて 115 cc となし，硫酸量を同一にする為に之れに conc H_2SO_4 5cc を加えて常法の如く溜出比を測定する。之れは水浸出試料にして魚肉固形分を 含まず 可溶性蛋白と 遊離酸を含んでいる。上液の他の半量に conc H_2SO_4 5 cc 及び 20 % $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 15 cc を加え蛋白を沈澱せしめ濾過し，沈澱は水にて充分に洗い濾液を 120 cc となして常法の如く溜出比を測定する之れは除蛋白試料にして遊離酸のみを含んでいる。

之れら鮮度良及び不良の魚肉についての対照試料，水浸出試料及び除白試料の蒸溜条件は同様と見做せるものであり，その測定結果を Table 1 に表記する。

Table 1. Steam dist. of three kinds of samples from fresh or spoiled meat.

Freshness	Fresh meat (pH 5.4, V—N 19mg. %)						Spoiled meat (pH 5.8, V—N 38mg. %)					
Samples	Minced meat		Exudation		Protein-free		Minced meat		Exudation		Protein-free	
Fraction	Tit. cc	Dist. Ratio	Tit. cc	Dist. Ratio	Tit. cc	Dist. Ratio	Tit. cc	Dist. Ratio	Tit. cc	Dist. Ratio	Tit. cc	Dist. Ratio
cc. cc. 0～ 50	0.56	100	0.36	100	0.28	100	7.20	100	5.55	100	5.08	100
50～100	0.72	129	0.36	100	0.24	86	6.13	85	4.74	85	4.92	77
100～150	0.72	129	0.30	83	0.20	70	5.16	72	3.73	67	3.07	60
150～200	0.74	132	0.29	81	0.16	57	4.31	60	3.01	54	2.54	50
Total	2.74 (100%)		1.31 (48%)		0.88 (32%)		22.80(100%)		17.03(75%)		15.61(68%)	

B. 浸出残査試験

前記試験に於いて鮮度低下魚肉の水浸出液中には魚肉揮発酸の多くが含まれる事を見たので，浸出残査中には何程の酸が残るか及び遊離酸浸出状態を調べる目的にてこの試験を行つた。即ち前記鮮度良の実験に使用したキハダの放置残肉（但し血合肉で，普通肉は少量にて用ひられなかつた）の鮮度低下品を擂潰しこの 10 g を秤取して 5 % H_2SO_4 100 cc を加え（全容 110 cc）常法の如く溜出酸を測定した之れを対照試料とする。一方擂潰肉 10 g を 5 % H_2SO_4 約 30 cc ずつ 3 回に亙つて前記同様浸出遠心分離して褐色の透明浸出液を得，5 % H_2SO_4 にて 100 cc となし水を加えて全容を 110 cc になして同様溜出酸を測定した。之れを浸出液試料となす。浸出残査に 5 % H_2SO_4 100 cc を加え水にて全容を 110 cc となし溜出酸を測定した之れを残査試料となす。之れら対照，浸出液及び残査試料は H_2SO_4 量に於て僅少の差はあるが殆んど同一条件と見做し得，測定結果を Table 2 に表記する。

Table 2. Steam dist. of exudation and residue.

Samples	Minced meat		Exudation		Residue		Sum up exud. and resid.	
Fraction	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Sum cc.	Dist. Ratio
cc. cc. 0～50	3.60	100	3.10	100	0.22	100	3.32	100
50～100	3.08	86	2.62	84	0.24	109	2.86	86
100～150	2.48	69	2.14	69	0.24	109	2.38	72
150～200	2.02	56	1.80	58	0.24	109	2.04	61
Total	11.18(100%)		9.66(86%)		0.94(8.4%)		10.60(95%)	

C. 包含試験

除蛋白試験の逆の試験にして，揮発酸試薬を蛋白にて包んだ場合である。揮発酸試薬として第Ⅲ報[1]と同様に蟻酸 1 mg（0.2 cc 液）及び酢酸 1 mg（0.2 cc 液）を用ひ，蛋白として化学用粉末ゼラチン（水分 16.5 %）及びカゼイン（水分 12.5 %）を用いた。即ちゼラチン 6.0 g に CO_2 を除去した蒸溜水 13.6 cc 及び上記揮発酸を夫々 0.2 cc ずつ加えて試験管に封入し，湯煎中にて 80°C 以下でゼラチンを液化し良く振盪し混合せしめて放冷固化する之れをゼラチン包合試料となす。対照としてゼラチン 6.0 g に水 14 cc を加え同様固化させたものをゼラチン対照試料となす。又カゼイン 5.7 g に同様水 13.9 cc 及び揮発酸 0.4 cc を加え試験管に封入し振盪しつつ 80°C 以下にてカゼインを凝固させたものをカゼイン包合試料となす。対照として揮発酸を加えぬものをカゼイン対照試料となす。これら諸試料は水分 75% の魚肉に相当している。而してゼラチン試料は二相に分れる事なく均一に凝膠したが，カゼインは液相を分離して二相に分れた。

各試料は試験管を破壊して出し，5 % H_2SO_4 100 cc を加えて常の如く水蒸気蒸溜に附した。又蟻酸酢酸試薬のみを同様に蒸溜した。これらの蒸溜結果を Table 3 に表記する。

Table 3. Wrapping up test of volatile acids in the gelatin and in the casein. Figures are titration cc. with N/50 NaOH to the steam distillate fractions.

Fraction \ Samples	Blank test of the acids only (A)	Blank test of the gelatin only (B_1)	Blank test of the casein only (B_2)	wrap up the acids in the gelatin (C_1)	Wrap up the acids in casein (C_2)	The sum values ($A+B_1$)	The sum values ($A+B_2$)
cc. cc. 0～50	0.34	1.08	0.65	1.09	0.94	1.42	0.99
50～100	0.29	0.61	0.55	0.72	0.87	0.90	0.84
100～150	0.25	0.88	0.59	0.79	0.84	1.13	0.84
150～200	0.20	0.63	0.61	0.69	0.88	0.83	0.81
Total	1.08	3.20	2.40	3.29	3.53	4.28	3.48

Ⅲ 考　　察

Table 1 の左半鮮度良の場合溜出液 200 cc の合計を見ると，対照試料の酸度 2.74 cc を 100 % にして水浸出及び除蛋白試料は夫々 48 %，32 % である。之れは肉質蛋白が順次除かれた為に揮発酸量が減じた結果にして，若し魚肉中の揮発酸が全て遊離状であるならば，対照と水浸出試料とはその溜出液の酸度が同一か異なつても浸出操作の誤差範囲であり，特に蛋白に結合（或いは包まれている）する結合状のものが無いならば水浸出試料と除蛋白試料とは殆んど同一酸度となる筈である。然るに上記の如く水浸出試料の酸度は対照の約半分，又除蛋白試料は 1/3 に過ぎない。即ち魚肉中の揮発酸には水にて浸出され易いもの（遊離状）とされ難いもの（結合状）との存在が考えられる。尚ほ対照試料の酸の溜出状態は初溜に少く順次多く溜出してその第二溜出比は 129 で第四溜出比は 132 を示しているのに対し除蛋白試料では蒸溜に従つて溜出比は減少している。この中間即ち遊離酸と未だ可溶性蛋白に結合している酸を含む水浸出試料に於いては第二溜出比が 100 で，以下減少と云う丁度上記両者の中間的溜出状態である。鮮度不良(表の右半)の場合は各試料共酸の溜出状態は溜出区に従ひ漸減して同じ様であるが対照は漸減度が緩く水浸出試料は急であり，200 cc までの酸度は前者を 100 % として後者は 75 % であり，又除蛋白試料は更に漸減が急にして酸度は 68 % である。之れは鮮度低下の為に結合酸が少なく遊離酸が多い状態に変化した為に水浸出試料中の酸度が対照に近く，又除蛋白試料の酸度及び酸溜出状態が水浸出試料に類似したと解釈出来る。

以上の如く Table 1 の結果を緒言にて想定した遊離酸，結合酸を以て説明すると非常に容易である。但し遊離酸の概念はとも角として，結合酸の概念については肉質成分（例えば蛋白）に結合している揮発酸か単に蛋白によつて包まれ或ひは吸着している揮発酸かどうかの説明は今の所筆者には出来ない。いずれにしても水だけに依る浸出では抽出されず，酸性下に加熱（或ひは長期放置，これに関しては後報の予定）されると遊離して来る揮発酸を結合酸としておく。然してこの結合酸は魚肉が鮮度を低下するに従つて遊離酸に対する比率が小になるらしい事が，Table 1 によつて推定出来る。即ち遊離酸のみと考えられる除蛋白試料の鮮度良の 200 cc 合計酸度 32 % と不良の 68 % とを比較すれば明らかな如くである。又比率が小になるのみでなく遊離酸量も鮮度低下によつて増大するし，可溶性蛋白に結合される酸量も少くなる。

Table 2 は Table 1 の左半と同一魚体に於ける鮮度不良(但し前者は普通肉，後者は血合肉)の場合であるが，前者の除蛋白試料即ち遊離酸のみの溜出状態と，鮮度が低下した後者の摺肉の溜出状態が偶然と思はれるが，一致している。即ち夫々の溜出比が 100，86 又は 86，70 又は 69，57 又は 56 となつており勿論酸量は 0.88 cc と 11.18 cc と大差がある。この事は鮮度が低下すると酸組成が，鮮度良好の時の遊離酸に似てくる事を示しているのではあるまいか（溜出比と酸組成の関連性は第Ⅱ報による）尚 Table 2 にても Table 1 右半について述べた如く，鮮度低下に伴つて浸出試料中の酸量が対照に近くなり溜出状態も類似して来る。即ち鮮度低下に従つて魚肉中の結合酸は可溶性蛋白部に多くなる。この可溶性蛋白は，鮮度低下に伴つて増加する事は周知の事であり，加熱硫酸により分解（真の分解と云ふより結合酸を遊離化すること）され易い事も考えるので，魚肉鮮度が低下するに伴つて遊離酸或いは遊離化される酸が多くなり，第二溜出比は漸少値を示す様になるのである。

浸出され難い残査中に何程の酸が残存するかを見たのが Table 2 の残査試料であるが，対照の僅か 8.4 %が残り然もその溜出状態は溜出比が 100，109，109，109 にて示される如く硫酸によつて仲々遊離化されないものであるが，C_4 以上の高級脂肪酸か，又は脂肪酸以外のものであらう。然して浸出と残査試料の各溜出区の酸度の合計数は対照の各溜出区の酸度に殆んど一致しており，溜出液 200 cc 迄に於ては対照 100 % に対し合計 95 % を示し，この浸出操作にて殆んどの遊離酸は抽出されている。

Table 3 は揮発脂肪酸（蟻酸，酢酸各 1 mg）を粉末ゼラチン或いはカゼインと共に封管中にて加温冷却して包合（化合或ひは結合までに至らず吸着或ひは包み込む意味）させた場合の試験である。表中（A）

は上記酸のみの，(B_1) はゼラチン，(B_2) はカゼインのみの対照試験の結果であり，(C_1) はゼラチンに酸を包合せしめたもの，(C_2) はカゼインに包合せしめたものの結果（各数字は3回の平均値）にして，それに対応すべきゼラチン，カゼインに酸の結果を加算した数字が夫々 $(A+B_1)(A+B_2)$ である。放冷後均一に凝膠したゼラチンについて見ると第一溜出区では C_1 は B_1 と殆んど同一で，第二，第四溜出区では稍多く，第三溜出区は反つて少いが大体の傾向として C_1 は初溜が B_1 と同様であるが次第に酸の溜出が B_1 より多くなつて添加酸が溜出し尽くすと B_1 と同じになる様である。然して C_1 は常に $(A+B_1)$ より少いこれらの事は添加された酸が包合されて結合酸の性質を多少帯びた為ではなかろうか。二相に分れ均一化されないカゼインの場合は C_2 は各溜出区共 B_2 より多くて $(A+B_2)$ に殆んど一致している。これは添加された酸が包合されずに遊離酸とし尚存在している為に第Ⅲ報にて述べた揮発酸の独立性を失はずにいるものと考へられる。この包合試験は不完全なものであるが遊離状である試薬酸を結合酸になし得るらしい事を暗示している。

Ⅳ 摘　　要

1. 魚肉中の揮発酸は遊離酸と結合酸に分けられると想定をした。

2. 鮮度良好魚肉の第二溜出比が 100 以上を示すのは，遊離酸より結合酸が多い為に初溜液に溜出酸が少い事による。

3. 鮮度低下に伴つて遊離酸が増加し結合酸が減少する為に第二溜出比は 100 以下を示す。

4. 以上の説明を裏付ける為に，

A. 鮮度良，不良肉につき摺肉試料，水浸出試料及びその除蛋白試料の水蒸気蒸溜を行つた。

B. 浸出残査肉中の揮発酸量は僅少にして遊離酸は水浸出により殆んど抽出される事を見た。

C. 遊離酸である試薬揮発酸をゼラチンと共に凝膠せしめ，多少は結合酸になるらしい事を実験した。

文　　献

1) 浅川末三：日水会誌，田内会長記念号投稿中

2) 〃 : 〃 , 19, 118 (1953).

3) 〃 : 〃 , 19, 124 (1953).

揮発酸の溜出比による鮮度判定法の研究—V.*
溜出比の魚体部位による差異

浅川 末三
(南海区水産研究所)

Studies on Freshness Determination of Fish Meat by the Distillation Ratio of Volatile Acids—V. Differences in the Distillation Ratio by Anatomical Parts

Suezo Asakawa

In order to see if the ratio of steam distillation of volatile acids is feasible in determining freshness of fish meat, a series of test have been carried out using the samples taken from the bonito, *Euthynnus Yaito* Kishinouye. Fresh meat sampled out of the parts such as the dorsal, caudal, ventral, and the dark muscle of a carcass, was separately comminuted. The spoiled samples were prepared from the similar parts of another fish which had been left under natural condition for three days. The ratios obtained from steam distillation of the samples were compared with the values of pH and volatile basic nitrogen (abbrev. V-N) measured for each sample.

As obvious from the results shown in Tables 1 and 2 quality of the fresh samples tested with V-N or pH hardly revealed differences among the anatomical parts. However, when expressed in the ratio of second distllation, the fresh samples had different values in accordance with the parts as: 100 for dorsal, 93 for caudal, 82 for ventral, and 74 for dark muscle.

Spoilage measured with V-N and pH of the deteriorated samples was fairly distinct between the parts. The second distillation ratios of the samples were 75 for dorsal, 75 for caual, 59 ventral, and 56 for dark muscle. Neglecting individual variance between the two specimens, the spoilage of the samples caused by three days' standing may be expressed as 75 % for dorsal, 81% for caudal, 72 % for ventral, and 75 % for dark muscle. The greatest spoilage took place in the ventral muscle.

On the basis of the above experiments it may be said that freshness of two fish belonging to the same species can be examined by comparing the distillation ratios obtained from the similar parts of them, although quality of a round fish cannot be determined from the ratio of its parts.

I 緒 言

本報迄の供試魚肉は殆んど大型魚の背肉或いは他魚の背，尾肉の混潰品を使用して来た。之れは供試条件を可及的に一定に保つ為である。即ち魚体部位によつて含有或いは形成揮発酸に多少の相違があるものと考

1953 年 6 月 1 日受理 南海区水産研究所業績第 55 号 (印刷費負担)

* 1953 年 4 月 5 日 農学大会水産部会に於いて概要を発表した。

えこの相違を均一化して実験を行て来た。

然して1尾の魚体鮮度が低下して行く際に部位によつてその低下速度に差が生ずる事は容易に想像され又事実[1]その通りであるが，はたして溜出比に如何なる差異が現われるか，又1尾の鮮度を代表せしめ得る溜出比を与える部位はどこか，更に2尾の鮮度を比較する場合に部位による差異を如何に調整すべきか等の問題を解決する為に次の実験を行つた。

Ⅱ 実験及び結果

供試魚は市販のスマガツヲ（*Euthynnus Yaito* Kishinouye）を用い，魚体部位は背肉部（第一背鰭前基部より第二背鰭後基部の背肉）尾肉部（第二背鰭後基部と臀鰭後基部より後方肉）腹肉部（腹腔を包む肉）及び血合肉部（胸鰭より第二背鰭及び臀鰭間の肉）の4部に分けた。

即ち冬期（1月26日）購入の2尾の魚体は漁期，漁場，漁法等同一にして同時に漁獲され入手まで同様処理を受けたと推定されるものにして1尾は 33 cm，640 g で他の1尾は 37 cm，800 g の夫々雄にて，官能判定による鮮度は両尾共同様に良好であつた。

購入直後 33 cm の魚を4部に解剖をして，各部共乳鉢にて充分に擂潰し，肉 20 g を採取し5％H_2SO_4 100 cc に混じ常法の如く[2]水蒸気蒸溜を行つて溜出比を算出し，5 g を採取して水 50 cc に混じ減圧法により揮発性塩基態窒素（V−N と略す）を測定し，又東洋濾紙製試験紙にて pH をみた。これらの結果を Table 1 に表記する。尙この試料魚の解剖時所見は肉色は全体一様に桃色，但し血合肉は赤褐色で，肉質は硬く異臭はもとより酸臭も感ぜられななかつた。脂肪は定量を行わなかつたが背，尾，血合肉には少く腹肉特に皮下組織には稍多かつた。之を以て鮮度良好の試料となす。

37 cm の魚は購入後鰓，内臓を除かずに尾柄部を針金にて室内に懸垂せしめ3日間(5～15°C)自然放置を

Table 1. Difference in steam distillation of fresh fish muscles.

Locality of muscle	Dorsal muscle		Caudal muscle		Ventral muscle		Dark muscle	
Fraction	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Raitio
cc. cc. 0～50	0.52	100	0.44	100	0.53	100	0.84	100
50～100	0.87	167	0.68	155	0.72	136	1.04	124
100～150	0.88	169	0.76	173	0.76	143	0.89	106
150～200	0.80	154	0.70	159	0.74	140	0.86	102
pH volatile basic nitrogen	5.4 16mg.%		5.4 16mg.%		5.4 16mg.%		5.4 17mg.%	

Table 2. Difference in steam dietsillation of spoiled fish muscles.

Locality of muscle	Dorsal muscle		Caudal muscle		Ventral muscle		Dark muscle	
Fraction	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio	Tit. cc.	Dist. Ratio
cc. cc. 0～50	0.48	100	0.44	100	1.22	100	1.36	100
50～100	0.60	125	0.55	125	1.20	98	1.26	93
100～150	0.58	121	0.62	141	1.18	97	1.18	87
150～200	0.56	117	0.58	132	1.08	89	1.08	79
pH volatile basic nitrogen	5.6 26mg.%		5.6 25mg.%		5.7 36mg.%		5.8 38mg.%	

なした。放置1日後に体表は乾燥をし光沢を失い，2日後口より血汁を少量流下し，3日後腹部稍膨脹をなし，肉は指圧に反応なく軟化し，眼球は光沢なく稍陥入し，鰓は退色して異臭を発し魚体鮮度は不良になつた。之れを前記4部に解剖をなし 33 cm 魚と同様に溜出比，V—N 及び pH を測定した。これらの結果を Table 2 に表記する。尚この魚の解剖所見は肉色は全体に桃褐色で，血合肉は 33 cm 魚より赤味の強い赤褐色を呈していた。肉質は軟化し特に血合肉の胸鰭下は流動性を帯び又腹肉は背肉より軟かく崩れ易かつた臭気は未だ腐敗臭でなく所謂カツヲ臭が強かつた。脂肪は 33 cm 魚と殆んど同様に感ぜられた。之を以て鮮度不良の試料となす。

Ⅲ 結果の考察

V—N 定量試料が 5 g の小量であるのは特に腹肉が少量にして それ以上を 採取する事が出来なかつた為である。この為に定量結果の V—N 数値は肉 100 g 換算の 誤差が多少含まれて いる。又 pH は試験紙によつたから大体の見当に過ぎない。然し乍らこれらにて試料の鮮度程度は推察出来得る。即ち鮮度良好の場合は Table 1 の如く背，尾，腹肉共に V—N 16 mg/100 g，pH 5.4 にして，血合肉のみ V—N 17 mg/100 g であるが 4 部共殆んど同程度と見做せる。然るに溜出比（特に第2の）を見ると背，尾，腹，血合肉の順に減少をしており，この順に鮮度が低下しているものと推定される。もつともこの差ははたして真の鮮度差か或いは部位による揮発酸組成差[3] によるものか疑問であるが溜出比の 状態を 見ると背，尾，腹肉は共に第3溜出比が最大値を取り血合肉は第2溜出比が最大値で ある。第Ⅰ報[4] にて述べた如く最大値の出方が遅い程鮮度が良い事より血合肉は前三者より鮮度が悪い事は確かである。供試魚の鮮度は良好と官能的に判定されても漁獲後少くも2日は経過している該魚に於ては部位による鮮度差が生じているものと考えられ，又その部位による鮮度低下速度は上記の順に速くなる事は容易に諒解される所である。

更に鮮度不良の場合は Table 2 に示される 如く，V—N は背，尾肉で 25～26 mg，pH 5.6 に対し腹，血合肉の V—N は 36～38 mg，pH 5.7～5.8 でこの両群は明らかに鮮度差が見られる。之れを溜出比より見ると背，尾肉は同程度，次に腹肉にして，一番悪化しているのが血合肉である。即ち部位による鮮度差は V—N や pH よりも溜出比を以て比較した方が明瞭に認識出来ると思われる。

今 Table 1 の背肉の第二溜出比 167 を 100 とすると 同表に於て 尾肉の第二溜出比は 93，腹肉は 82，血合肉は 74 となり，Table 2 の背肉は 75，尾肉も 59，腹肉は 75，血合肉は 56 となる。2尾の供試魚は個体差がなかつたものと仮定（恐らく入手時には無かつたであろう）すると3日間自然放置した為に背肉は 75 %，尾肉は 81 %，腹肉は 72 %，血合肉は 75 % の鮮度低下留り をした 事になる。即ちこの3日間に於いて尾肉，背及び血合肉，腹肉の順に悪化速度が速くなつた。之れより尾肉が最も悪化仕難く，次が背，血合肉であるが血合肉は新鮮時は速く或る程度鮮度が低下すると稍遅くなるものの様である。最も悪化速度の速いのは腹肉で特に内臓除去をしなかつた為と思われる。

要するに魚体鮮度が低下すると部位によつてその低下速度に遅速が生じこれが溜出比にも明瞭に現われる事が判明した。

以上の如く魚体部位による鮮度差が示され又部位による低下速度に差があるならば1尾の魚の鮮度を如何たる部位によつて判定したならば妥当であるか，これは更に多くの個体につき吟味すべき問題ではあるが，1尾の全鮮度を一部の肉質を以て代表させる事は無理であり，この事は V—N[5] 或いは pH[6] についても云える事であるが，特に溜出比の如く僅少の鮮度差を比較的大きい数字差で示す如き場合は部位による差が余りに大になり殆んど不可能である。然し乍ら2尾間の鮮度を比較する為には本実験例の如く同一部位による第二溜出比を較べる事によつて可能である。

Ⅳ 摘　　要

ハマガツヲの鮮度良好魚体，自然放置による不良魚体に於ける背肉，尾肉，腹肉及び血合肉4部につき第Ⅱ報[2]による水蒸気蒸溜を行い溜出比を比較考察した。

1. 鮮度良好魚体では V—N，pH による部位的鮮度差は明瞭でなかつたが第二溜出比によると背肉 100 尾肉 93，腹肉 82，血合肉 74 の比にて鮮度差が見られ，不良魚体では V—N，pH による差が稍認められるが，第二溜出比によると背肉 75，尾肉 75，腹肉 59，血合肉 56 の比にて差が現われた。

然して3日間の自然放置により背肉は 75 %，尾肉は 81 %，腹肉は 72 %，血合肉は 75 % の鮮度低下留りを示した。

2. 全魚体の鮮度をある部位の溜出比に依つて現わす事は困難だが，2尾の鮮度を比較する為には同一部位の溜出比を較べる事によつて出来る。

文　　献

1) 天野慶之：東海水研報，No. 1 pp. 100～105 (1950).
2) 浅川末三：日水会誌，19，124 (1953).
3) 〃　　〃　，Ⅲ報 田内会長記念号投稿中，
4) 〃　　〃　，19，118 (1953).
5) 天野慶之："魚肉鮮度検査法" 公衆衛生社 (1949) p. 15
6) 河端俊治，外3氏：日水会誌，18，124 (1952).

脂質の榮養價に関する研究—VIII.
高度不飽和脂肪酸の榮養價及び毒性について (1)

金田尙志・石井清之助
(東海区水産研究所)

Studies on the Nutritive Values of Lipids—VIII.
Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids (1)

Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

According to the result from the experiments on nutritive values of fish oils conducted by Yoshida (1) and Ozaki (2), highly unsaturated fatty acids in the fish oils had toxic effect upon the growth of rats. So far this has been generally believed right. And existance of highly unsaturated fatty acids in fish oils have been accounted for the reason why fish oils are inferior to other oils from nutritive point of view.

It is a well known fact that highly unsaturated acids are rapidly oxidized when they come in contact with the air. For this reason, a special attention must be paid when we carry out a feeding experiment by giving highly unsaturated acids to test animals. Otherwise, there will be a danger of supplying more or less oxidized acid to the animals and calculating nutritive value of such degenerating acids, even if the experiment has started with genuine highly unsaturated acids.

As reported in the previous paper (3), we experimented the nutritive value of ethyl ester of highly unsaturated acids with iodine value of 365 and its partially reduced products. During the experiment many hairs around the mouth and legs were falling off in the result of feeding on the ethyl ester of these acids. (see Fig. 1)

The ethyl ester used for the test was preserved in a brown bottle. Every time the bottle was opened, CO_2 gas was poured in so that the acids might be kept from oxidation. We found, however, in the later course of the experiment that it was impossible to prevent the acids from deterioration by such a treatment as that. Such being the case, the acids we used for the test were not genuine as we had taken for granted, while measuring nutritive value of slightly oxidized acids. Another experiment carried out on the same occasion revealed that the partially reduced products of highly unsaturated acid, even though iodine value being fairly high, have nutritive value almost same as oleic acids.

It is understood that oxidation of natural unsaturated acids around C_{18} starts from the carbon which is suspended under the most unstable condition in the atoms of unsaturated acids. On the other hand, oleic acid is regarded from its stracture to be one of the stable unsaturated acids, a fact which may suggest the following. In the course of the experiment the partially reduced products of highly unsaturated acids have turned to the ones which, despite of their

1953 年 6 月 1 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 117 号

fairly high iodine value, are as nearly stable as oleic acid when unstable factors have been removed out of them in consequence of reduction.

On the basis of these findings we assumed that natural unsaturated acids around C_{18}, except one which has conjugate double bond, would not always become less nutritious by the increase of double bond, as it has been generally believed. In other words, the unsaturated acids with the same number of carbon, even if different in the unsaturation degree, are almost same in their nutritive values. While the long-believed difference of nutritive value among the unsaturated acids should certainly be attributable mainly to the degree of oxidation affected on each unsaturated acid. In order to prove this assumption, we chose, as test materials, some of the highly unsaturated acids which had been considered nutritively much lower than others. Because highly unsaturated acids such as contained in the fresh sardine kept unoxidized are supposed to be not only harmless, but also highly nutritious. However, it must be the oxidized ones that show a retarding action as often observed in the past experiments.

With this view in mind, we extracted highty unsaturated acids from sardine oil as genuinely as possible to carry out our experiment. Then, just as we had expected, the rats appeared to be readily taking the feed prepared with the unoxidized highly unsaturated acids, without showing any distaste. As a result the nutritive value closely followed that of oleic acid, and was better than that of palmitic acid, both of which were used as control. Whereas, the other group of rats, which had been fed with diets containg the same highly unsaturated acids but oxidized under the room temperature, all lost their lives after suffering decrease of the weight as well as considerable depilation.

During the experiment, vitamins, especially thiamin and riboflavin, were given but little to the rats for the purpose of checking the B group's effect upon them. However, the highly unsaturated acids, when not oxidized, brought forth no retarding effect upon the animals at all.

On the contrary, they proved highly nutritious, even through the rats were supposed to be short of vtamin B. A slight defficiency in the nutritive value as observed in comparison to oleic acid might be explained by a supposition that these acids were likely oxdized a little in spite of our utmost effort to keep them 100 per cent. genuine.

It has been hitherto understood that the toxic effects of highly unsaturated acids can be antidoded by giving a large quantity of riboflavin at a time. But we are in the opinion that what the riboflavin counteracts is toxic effect from the oxidized products of highly unsaturated acids, but not that from the acids themselves. Further research will be made in this last regard.

I 緒　言

魚油中に含まれる高度不飽和酸の栄養価については，従来吉田[1]，尾崎[2]等の報告があるが，同氏等の得た結果では，高度不飽和酸は白鼠に対し有毒であつた。この結果は広く一般に信じられ，魚油が栄養的に劣るのは，いつに魚油中に含まれる高度不飽和酸のためと思いこまれていた。つまり，この結果が正しいものとすれば，高度不飽和酸を多量に含むイワシを一度に多量に摂取することは栄養的に悪いといえる。

高度不飽和酸は空気中ですみやかに酸化することは衆知の事実である。それ故高度不飽和酸を白鼠に投与し，栄養試験を行う場合特別な考慮を払わねば，純粋な高度不飽和酸を作つて試験を始めても，次第に酸化したものを白鼠に与え，変質した高度不飽和酸の栄養価を測定してしまう危険が多分に生ずる。

筆者等は本研究の第Ⅶ報[3]において，沃素価 365 の高度不飽和酸エチル・エステル及びその部分水添を行つたものの栄養価を試験したが，その際，原高度不飽和酸エチル・エステルを投与した白鼠の口辺及び四肢がひどく脱毛することを認めた。（写真参照）本試験を行う際,筆者等は試料として用いた高度不飽和酸エステルを褐色瓶中に貯蔵し開栓のたびに炭酸ガスを注入し，極力酸化防止に努めたが，その後研究の結果，この程度の処理では原高度不飽和酸を変化せしめることなく保存することは不可能であることを知つた。

即ち，未変化の高度不飽和酸について試験を行つたつもりが実は多少酸化したものの栄養価を測定する結果となつた。また同時に行つた試験の結果では高度不飽和酸の部分水添物は沃素価がかなり高いものでもオレイン酸にくらべ，ほとんど変らぬ栄養価を示すことを認めた。

天然に存在する C_{18} 前後の不飽和酸は二重結合数の増加に伴い急速に空中酸素により酸化されることが知られているが，この際不飽和酸分子中に存在する最も不安定な位置の炭素より酸化が起る。他方オレイン酸のごときは構造上安定な不飽和酸といえる。つまり筆者等の扱つた高度不飽和酸の部分水添物は部分水添により不安定な因子が除かれ,沃素価がかなり高くても安定度がオレイン酸に近いため酸化され難く,従つて栄養価が高くなつたのではないかと思われた。これ等の事実よりして筆者等は，従来信じられていた不飽和酸間の栄養価の差異は主として個々の不飽和酸が受ける酸化程度の強弱に起因する点が多分にあるだろうと考えた訳である。この考え方を証明する手段として，筆者等は従来栄養的に非常に悪いといわれている高度不飽和酸を試料として選んだ。即ち新鮮な生イワシに含まれているような酸化を受けない高度不飽和酸は決して毒性を示さぬばかりでなく，高い栄養価を示し，他方これが酸化したものが従来より知られているような毒性を示すだろうと思つた。そこでイワシ油より出来るだけ純粋に高度不飽和酸を分取し，動物試験を行つたところ，果してこの高度不飽和酸を投与した白鼠は何等嫌悪することなく飼料をよく食下し，対照として用いたオレイン酸エチルにさほど劣らず，パルミチン酸エチルを上廻る値を示した。一方同一の高度不飽和酸を室温酸化した試料投与群は体重の減少及び脱毛が認められ，白鼠は何れも斃死した。

本試験を行うに当り，ビタミン類特に B 群の影響をさけるため，B_1 及び B_2 はかなり僅かしか与えなかつたが，たとえビタミン類が僅かであつても酸化しない高度不飽和酸は毒性を示さず栄養価も高いことを認めたが試験の結果ではオレイン酸に多少劣つている。これは細心の注意を払つてもなお多少酸化を受けたためではないかと考える。

従来高度不飽和酸の毒性は多量のフラビンを同時に与えることにより消失するといわれているが，これは高度不飽和酸の酸化物が示す毒性をフラビンが消すのではないかとも考えるのだが，この点に関しては今後研究してみるつもりである。

Ⅱ 実 験 の 部

A.　**供試エステル：** 従来高度不飽和酸の製造には Bromination による方法が広く用いられているが，この方法は Isomer を生成するため,魚体中に含まれる場合とは異つたものとなるため採用出来ない。そこでソーダ塩アセトン法を繰返すことにより試料を作つた。即ちマイワシより煮取りによりイワシ油を採取し出発油とし，本油を常法により鹼化後，塩酸を加えて混合酸を分ち，湯洗い脱水後，10 倍量のアセトンを加え氷室中に一夜放置し，析出する固体酸を濾別し，不鹼化物を除いた混合液体酸についてソーダ塩アセトン法を 2 回繰返し，粗高度不飽和酸を分取した。これを塩酸触媒のもとにエチル・エステルとし，減圧蒸溜に附し,2 mm, 190～205° の Fraction をとり，80～100° に加温し，30 分水素を吹込み脱臭を行い，ドライアイスの小片を投じ，これを更にドライアイス中に貯蔵した。（本試料は淡黄色無臭である。）又同一試料をシャーレに入れ，4 mm 程度の薄層とし，室温に放置酸化せしめた。又対照としては，オレイン酸エチル及びパルミチン酸エチルを用いたが，前者は椿油より鉛塩アルコール法により製し，後者は市販パルミチル酸を分溜精製した。

B. 試験方法： 白鼠を用い，制限食による成長試験によつた。即ち体重 80 g 程度の白鼠に脂質を除いた下記組成の基本飼料 1 日 1 匹当り 9.5 g を投与し，体重略恒量となつたのち，試料エステル 0.5 g を添加し（5 %添加），以後大略 30 日間の体重増加を測定すると共に白鼠の状態を観察した。なお本飼料中の Vitamin 量は 1 日 1 匹当り B_1 14.2 γ，B_2 11.4 γ である。

Table 1. Ingredients of diets (%)

	Basal diet	Test diet
Polished rice powder	79	79
Casein (Ether extracted)	10	10
Dried beer yeast	3	3
McCollum salts mixture	3	3
Ethyl ester of fatty acid	0	5
	95	100

Liver oil of tuna (1 % Et-OH soln.) ……… 1 drop/day

C. 飼育結果

Exp. 1. まず予備試験として，下記に示す如く高度不飽和酸エチル及び本品を極めて酸化せしめたものを作り，32 日間投与した。

Table 2. Analysis of the Samples used in the experiments

	Iodine Value	Sap. Value	Unsap. matter (%)
Ethyl ester of highly unsaturated acid	335.92	173.36	Trace
Oxidized ethyl ester of above acid	161.08		Trace

Table 3. Increase of the body weight when the samples added
Period: September 9～October 10, 1952

Type of fat fed	Series	Sex	The body weight increased in 32 days (gr.)	Average increase of body weight (gr.)
None (Fat-free basal)	Z	♂	8	7
	D	♂	6	
Ethyl ester of highly unsaturated acid	Z	♂	11	13.4
	A	♂	11	
	B	♂	12	
	D	♂	20	
	E	♂	13	
Oxidized ethyl ester of the above acid	Z	♂	−30 (died on 9th day)	
	A	♂	−53 (died on 11th day)	
	B	♂	−46 (died on 11th day)	
	D	♂	−47 (died on 23rd day)	
	E	♂	−42 (died on 11th day)	

本結果を見るに比較的純粋と思われる高度不飽和酸を白鼠は良く食下し，かなりの体重増加を示し，何ら外観的な異状は認められなかつた。一方室温酸化を行つたものを与えた白鼠の体重は減り，口辺，四肢の毛は抜け斃死した。（写真參照）

Exp. 2. 前試験により，高度不飽和酸そのものは，特に多量の酵母を与えぬ場合でも，かなり栄養価が

高いことを認めたが，この事実を再確認するためと，前試験に使用した酸化物は相当沃素価を下げたものだつたため，下記に示す如く比較的軽度の酸化物について再試験を行つた。

Table 4. Analysis of the samples used in the experiments

	N_D^{40}	Iodine Value	Sap. Value	Unsap. matter (%)
Ethyl ester of oleic acid (control)	1.4440	82.70	184.25	0
Ethyl ester of palmitic acid (control)	1.4348	0	196.20	0
Ethyl ester of highly unsaturated acid (Original free fatty acid)	1.4798	328.34 (353.87)	173.06	Trace
Slightly oxidized ester of the above acid	1.4800	312.40	—	Trace
Oxidized ester of the above acid	1.4854	285.74	171.20	Trace

Table 5. Feeding records Period: December 9～31, 1952

Type of fat fed	Series	Sex	Body weight increased in 23 days (gr.)			Average increase of weight (gr.)
			At end ef 1st week	At end of 2nd week	Last day	
None (Fat-free basal)	F	♂	−2	−2	4	5.25
	G	♂	−2	1	9	
	H	♂	−3	−2	5	
	H	♂	−7	−5	3	
Fthyl ester of oleic acid (control)	F	♂	3	14	23	21.5
	G	♀	3	9	22	
	H	♀	2	7	19	
	H	♂	0	9	22	
Ethyl ester of palmitic acid (control)	F	♂	2	5	15	13
	G	♀	0	4	12	
	G	♂	−1	4	13	
	H	♀	0	4	12	
Ethyl ester of highly unsaturated acid	F	♀	2	12	22	19.25
	G	♀	0	10	20	
	G	♂	1	5	18	
	H	♀	−4	5	17	
Slightly oxidized ester of the above acid	F	♀	0	7	18	15.25
	G	♀	−3	0	12	
	G	♂	1	9	16	
	H	♀	−3	5	15	
Oxidized ester of the above acid	F	♀	−6 (died on 4th day)			
	G	♀	−7 (died on 7th day)			
	G	♂	−6 (died on 6th day)			
	H	♀	−8 (died on 7th day)			

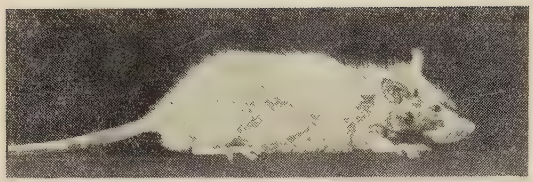


Fig. 1 A test rat fed with oxidized ester of highly unsaturated acid. Note depilated condition around the face which occurred practically all of the test animals fed with this ester.

本結果を見るに,沃素価を 40 程度下げた酸化物の毒性は極めて強く白鼠は何れも投与後 1 週間以内に斃死した。これに反し純粋と思われる高度不飽和酸投与のものはかなりの栄養価を示し，対照として用いたパルミチン酸エチルを上廻る値を示した。又沃素価を 15 程度下げたものを与えた白鼠の体毛はやゝ黄変し，原高度不飽和酸よりも多少劣つたが,統計的に有意な差を認め得なかつた。又試験中 2 週間にわたり，毎日糞を集め，アルコール中に貯蔵し，脱水芒硝と混和後，エーテル抽出により粗脂肪を分ち，消化率を調べたところ，高度不飽和酸の消化率はオレイン酸に余り劣らず，軽度酸化物は多少劣ることを認めた。なお高度不飽和酸投与の場合 Faecal fat の沃素価はかなり高いものであつた。

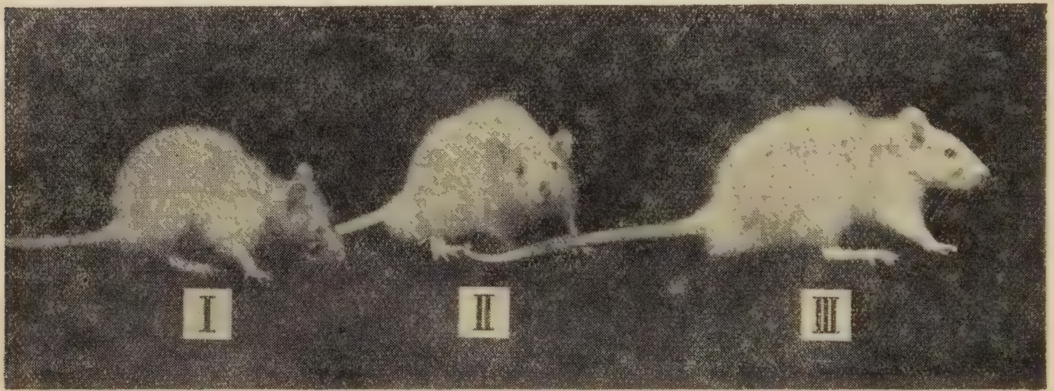


Fig. 2 Test rats, each fed with different type of ester: Oxidized ester of highly unsaturated acids for I, Ethyl ester of genuine highly unsaturated acids for II, Ethyl ester of oleic acid (control) for III.

Table 6. Analytical results of feeding experiment for two weeks

Type of fat fed	No. of rats	Total fat consumed (gr.)	Total fat recovered in feces (gr.)	Crude fat in feces (%)	Unabsorbed fat recovered in feces (gr.)	Coefficient of digestibility (%)	Iodine value of faecal fat
None (Fat-free basal)	4	NA	1.0412	2.31	NA	NA	59.81
Et-ester of oleic acid	4	28	1.9950	4.52	0.9538	96.59	74.92
Et-ester of highly unsaturated acid	4	28	2.6335	6.79	1.5923	94.31	160.75
Slightly oxidized unsaturated acid	4	28	4.1735	9.01	3.1323	88.81	74.92

NA: Not applicable

Table 7. Vitamin B contents in the livers after feeding experiments

Type of fat fed	Vitamin B found in liver (γ/100 gr.)	
	Thiamin	Riboflavin
Ethyl ester of oleic acid (control)	171	614
Ethyl ester of genuine higly unsaturated acid	160	634

なお試験終了後直ちに白鼠を屠殺し，肝蔵中のビタミン B_1 及び B_2 量を，パラアミノ・アセトフェノン法及びリボフラビン螢光法により定量したが，対照として用いたオ

イレン酸エチル投与白鼠のそれとの間に大なる差異を見出さなかつた。

Ⅲ 考 察

以上の結果より考察するに可及的酸化を防いだ高度不飽和酸そのものは，栄養的には劣らぬことが認められる。即ち高度不飽和酸が酸化されていない場合には，従来からいわれている如くかならずしも多量の酵母ないしフラビンがなくてもかなり栄養価の高いものであることを認めた。又高度不飽和酸酸化物は明らかに原不飽和酸より劣り，脱毛後斃死することが明らかとなり，従来報告されている高度不飽和酸の試験結果は多少酸化したものについて行われていたのではないかと考えられる。それでは高度不飽和酸酸化物が，何故このように，ひどく毒性を示すのか，今のところ全く不明である。従来，リシノレイン酸又はヂオキシステアリン酸のような所謂オキシ酸が，栄養的に悪いことはよく知られている。しかし吾々の得た結果の参考となる普通の不飽和酸の酸化物に関する報告は極めて少く，主たるものは Rancid lard に関する研究である。RUSOFF[4] 等によれば Rancid lard を与えた白鼠の腸内においては Biotin の合成が酸化物のため妨げられ，Biotin 欠乏症をおこし又腸内で生産されるであろうその他の Unknown factor をも破壊するらしいことが認められ，KAUNITZ[5] 等によれば Rancid lard を与えるとフラビン欠乏に陥りやすく，又各種の Essential factor の必要量が増加することを認めているが，これ等の結果は，筆者等の得た結果に何らかの示唆を与えるものではないかとも考える。又筆者等は，魚油を重合せしめた場合，処理の如何によつては原油よりも栄養価が高められることを認めているが，この際生ずる酸化物と，室温酸化のものとは，かなり栄養的に差が認められるようであるが，この差異については今後研究するつもりである。

Ⅳ 摘 要

不飽和酸は二重結合数の増加と共に栄養価値が低下するという従来の説に対し，不飽和酸が何ら酸化を受けていない場合は，かならずしも，栄養的に大なる差はないであろうと推察し，この考え方の当否を証明するため，高度不飽和酸を試料として下記の如き動物試験を行つた。

(1). 即ち可及的酸化を防いだ高度不飽和酸のエチル・エステルを，飼料中の酵母が少い状態で，白鼠に5％投与したところ，なんら毒性は認められず，白鼠は正常な成長を遂げ，対照として用いたオレイン酸にさほど劣らぬ値を示した。

(2). 上記の高度不飽和酸エチルを室温に放置して，空気酸化せしめたものは何れも毒性を示し，体重は減少し，白鼠の口辺，四肢は脱毛し，間もなく斃死した。以上の研究の結果，筆者等は新鮮な魚体内に含まれる高度不飽和酸は決して毒性を呈するものではないだろうということを推察した。

終りにのぞみ有益な御助言を賜つた農林省食糧研究所々長尾崎博士，終始御指導を賜つた東博士，動物試験に尽力された桜井寿恵，荒井君枝の諸氏に厚く謝意を表する。

文 献

1) M. YOSHIDA: *J. Agri. Chem. Soc.* **13**, 120 (1937).
2) J. OZAKI: *J. Agri. Chem. Soc. Japan* **8**, 1286 (1932).
3) T. KANEDA and S. ISHII: *J. Jap. Soc. Food and Nutrition* **5**, 78 (1952).
4) H. RUSOFF and T. HANSON: *Arch. Sci. Physiol.* **2**, 313 (1948).
5) Hans KAUNITZ, Ruth Ellen JOHNSON and Charless A. SLANETZ: J. *Nutrition* **46**, 151 (1952).

魚介肉の膨潤—I.
酸及びアルカリの影響

岡田 稔・多田節子
(東海区水産研究所)

Swelling of Aquatic Animal Muscles——1.
Influence of pH

Minoru OKADA and Setsuko TADA

In order to obtain in a simple method knowledge of hydration of fish muscle which plays an important role in behavior of the muscle proteins, a series of research has to be carried out on swelling of muscle. In the present study, effect of pH on swelling of comminuted muscle is examined. Degree of swelling (S) is expressed by volume percentage of sedimentary muscle in a mixture of 1 part muscle and 3 parts water after centrifuged.

In case of horse mackerel muscle, on either side of an isoelectric zone (about 5.0~6.0), addition of HCl up to about pH 4.5, or of NaOH up to about pH 9.5 occasions very pronounced swelling. Further addition of acid or alkali causes slight peptization and the swelled muscle shows weak fluidity (Fig. 1).

KCl, added so as to 0.5 M solution, suppresses swelling of muscle caused by HCl below an apparent isoelectric point, pH 5.5 (pH for the minimum swelling), but above pH 5.5, it exerts an exactly opposite effect, namely, very marked increase in swelling is observedin presence of salt (Fig. 4).

From these facts it is deduced that swelling of muscle cannot be explained simply on basis of osmotic pressure alone, but it seems to have a close relation with hydration of muscle proteins, especially that of myosin. Because solubility of myosin rises on the alkaline side, while decreases on acid side of isoelectric point in presence of salt.[7]

According to the nature of anions or cations, different kinds of acids or bases vary in their effects upon the swelling. For instance, H_2SO_4 (Fig. 2) and $Ba(OH)_2$ (Fig. 3) which both interact with the proteins as a bivalent ion, do not cause so marked swelling as HCl or NaOH.

When compared the swelling of horse mackerel muscle with those of sardine, carp, and skipjack, no appreciable differences are observed among the behaviors of their swelling. On the other hand, the muscle of squid behaves differently from the other fish muscles in the following ways: (1) its isoelectric point (pH 4.8) is lower than that of the others (pH 5.5), (2) marked swelling is observed between 5.5 and 8.5, (3) when pH stands outside of this renge, considerable peptization of the proteins occurs to form a viscous solution (Fig. 5).

1953年4月30日受理 東海区水産研究所業績B第110号

一種の親水性コロイドである肉蛋白の特性，加工処理中の変化を見てゆくには，親水性コロイドの安定にあずかつているといわれる電荷及び水和のなしている役割を考える必要がある様に思われる。先に著者等の一人[1]は魚肉の坐りには肉蛋白の水和が大きな役割を演じている事を推論し，又 Tarr[2] は pH の調節，NaCl 添加により冷凍肉の drip が防止しうるのは此等処理により筋肉蛋白の水を結合する力が強められた為であることを明かにしている。この他の種々の現象に肉蛋白と水との相互作用 ——水和が重要な役割をなしている事は想像に難くない。我々は魚介肉蛋白の水和性を何か簡単な方法でみたいと思い，膨潤現象を取上げてみた。蛋白の様な高分子物質の膨潤は本質的には溶解の一段階であるといわれ一種の溶媒（水）和現象とみなされているから[3]である。而して水和の中心としては先ず荷電基があげられている。蛋白分子中の荷電基の数に最も影響を及ぼすのは pH である。そこで本報では先ず魚介肉の膨潤に対する pH の影響を見た。

実　験

［実験方法］

血合肉を除去した精肉を肉挽にかけ約2倍量の水を加えて blender にかけ更に細切，均質にする。これに酸及びアルカリを加えて pH を調節する。添加液は常に肉 10g に対して 30cc になるようにした。pH を調節した試料を 50cc 容目盛附沈澱管に移し 5°C に 18 時間放置後，4000 r. p. m. 10 分間遠心分離して沈澱量を観測し，又試料の状態を観察する。

試料の全容量が T，沈澱容量が P の場合

$$S=\frac{P}{T}\times 100$$

即ち沈澱の容量 %，Sを以て膨潤度とした。尚 pH の測定には硝子-カロメル電極 pH meter を用いた。

［実験1］　アジ肉の膨潤曲線

アジ肉を用い酸として HCl，塩基として NaOH を用いて pH の影響をみた。(Fig. 1)

アジ肉の pH は 6.0 附近でありこれをそのまま膨潤させると分離液はやや濁つているが酸の添加とともに膨潤度は次第に減少し pH 5.4～5.8 では膨潤は最低となり肉は固く沈澱し，無色透明な上澄液とはつきり分れる。更に添加酸量が増えると pH 5.0 以下から肉の膨潤度は急激に上昇し pH 4.5 附近では完全に膨潤し，白色の柔い gel が形成される。pH が更に低くなると肉は流動性を帯びて来る。

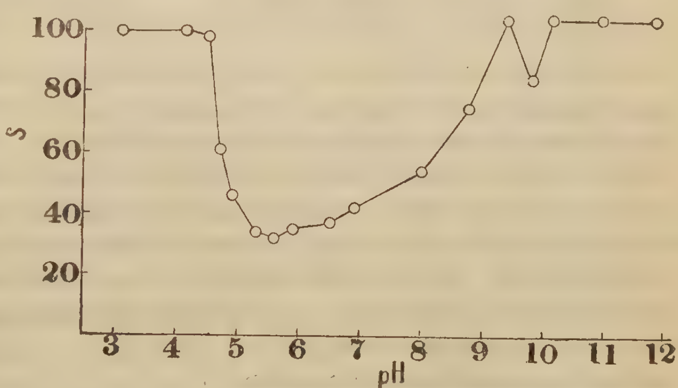


Fig. 1　Influence of pH on swelling of comminuted horse mackerel muscle. S (degree of swelling) shows volume percentage of sedimentary muscle in the mixture of 1 part muscle and 3 parts water after-centrifuged.

又アルカリ側に於ても pH の上昇と共に膨潤度は漸次上昇し液の濁度も増してくる。pH 9.3 附近で完全に膨潤し gel を形成する。更に pH が高くなると肉は流動性を帯び 11 以上では完全な sol 状態となる。9.3～10.0 の間に膨潤曲線に谷が現われるが此の場合 9.3 以下の場合と異り肉と液との境界は判きりせず沈澱した肉も粘稠性を帯び且つ流動性があり溶けかかつていると

いう感がある。一般に酸性側では肉の色調は白色であるのに対し，アルカリ側では肉色〜黄褐色である。

［実験２］ **酸及び塩基の種類の影響**

実験１では pH の調節に HCl，NaOH を用いたが酸として HNO_3，H_2SO_4，H_3PO_4，CH_3COOH，酒石酸，蓚酸及びクエン酸を用い，塩基として KOH 及び $Ba(OH)_2$ を使用し実験１と同様アジ肉を用いて膨潤曲線を求めた（Fig. 2,3)．

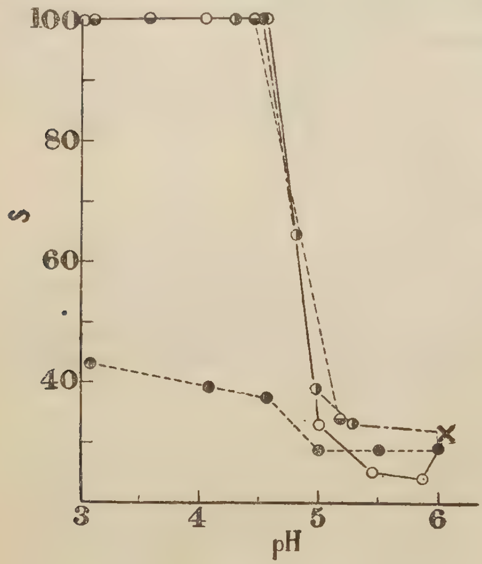


Fig. 2 Influence of acids on swelling of comminuted horse mackerel muscle.
× without acid; ○ HNO_3; ● H_2SO_4; ◒ H_3PO_4; ◐ acetic acid

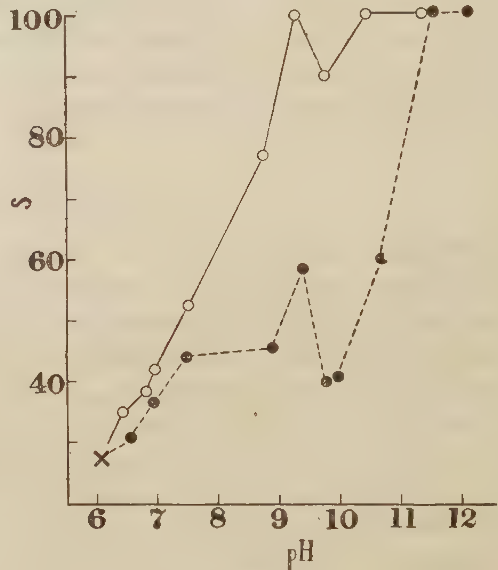


Fig. 3 Influence of alkali on swelling of comminuted horse mackerel muscle.
× without alkali; ○ KOH; ● $Ba(OH)_2$

いづれの酸の場合でも pH＞5.0 では肉は固く沈澱し液は清澄であるが，HNO_3，H_3PO_4，CH_3COOH その他の有機酸は細かい性状では違つている所もあるがいずれも HCl の場合と略同様な膨潤曲線を与えるが，H_2SO_4 のみは他の酸とは異り pH 4.5 以下でも完全膨潤を起さない。

一方アルカリ側では KOH は NaOH と殆んど同様な効果を示すが $Ba(OH)_2$ の場合には著しくその様相を異にし，pH の上昇と共に徐々に膨潤性を増加せしめるが，NaOH 等で完全膨潤のみられた 9.5 でも $S=60$ で分離液は殆んど透明である。9.5 以上では一度谷をつくり 11 附近で 100% 膨潤となる。9.5 以上では分離液は白濁，粘稠で液と沈澱との境界ははつきりしない。NaOH，$Ba(OH)_2$ いづれの場合にも pH 9.5 の左右では肉の膨潤状態が違つているのは興味がある。尚最小膨潤度を示す pH を肉の等電点とみなすならばアジ肉の等電点は 5.6 附近（5.0〜6.0）となる。

［実験３］ **pH による膨潤に対する塩の影響**

NaOH，HCl によつて種々の pH に調整したアジ肉に KCl を加えて pH による膨潤に対する塩の影響をみた（Fig. 4)。KCl は試料中の水分に完全にとけたと考えた場合 0.5 M 濃度になる様に加えた。

等電点及び之よりアルカリ性側では KCl が存在すると肉の膨潤度は著しく増大し pH 7.0 という低 pH でも 100 % 膨潤を示す。之に対し等電点より酸性側では 100 % 膨潤を起すべき pH（＜4.5）でも塩の存在する時は固い沈澱，透明な上澄液を与えて等電点（塩の存在しない場合）の肉と同様な性状を与える。又 100% 膨潤している肉に塩を加えると肉は即座に凝固沈澱を起す。即ち等電点より酸性では塩の存在は

肉の膨潤を阻害する。

［実験 4］ **魚種による pH 膨潤曲線**

以上の実験はアジ肉を用いて行つたが，イワシ，カツオ，コイ，スルメイカを使用してこれ等の肉の pH による膨潤の状態を観察した。その結果は Fig. 5 に示す通りである。イワシ，カツオ，コイ肉はアジ肉とよく似た膨潤曲線を与え沈澱状態，又最小膨潤点から判断した等電点も 5.5 附近 (5.0～6.0) にある。所が軟体動物であるスルメイカ肉ではその様相を全く異にする。即ち膨潤曲線から判断される等電点は pH 4.8 附近 (4.5～5.3) であり，又アルカリ性側の膨潤は比較的低い pH から著しく起り膨潤曲線は魚肉が上に凹型であるのに対して凸型になつている。又完全膨潤状態でもイカでは流動性に富み完全な膨潤点から更に酸及びアルカリ度が強くなると粘稠な sol というよりもサラサラした完全な溶液の様な感じになる。

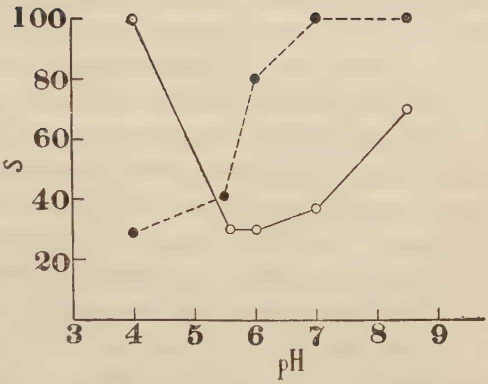


Fig. 4 Influence of pH and KCl on swelling of comminuted horse mackrel muscle. ○ without KCl; ● with KCl.

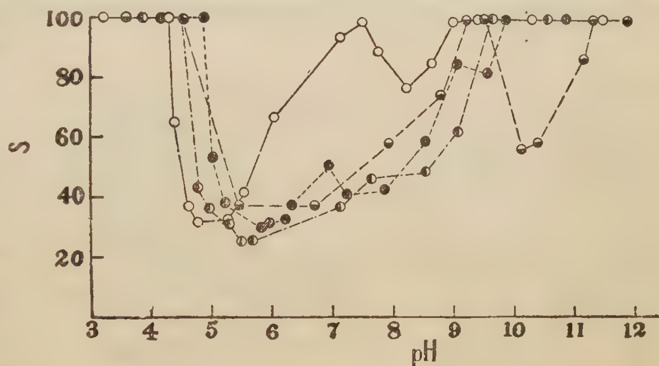


Fig. 5 Influence of pH on swelling of comminuted muscles of ● sardine, ⊖ carp, ◐ skipjck, and ○ squid.

考　　察

蛋白の膨潤現象は古くから多くの人によつて研究され，魚肉の膨潤については最近では Tarr [2] 及び野口 [4] 氏等の研究がある。pH による蛋白の膨潤曲線は Donnan の膜平衡を用いて屢々説明されており，野口氏等もイカ肉，鯉肉の肉片を用いて酸膨潤を研究し Loeb [5] 等の提唱する Donnan 効果によつて説明している。即ち氏は等電蛋白に酸を加えると所謂 Donnan の膜平衡が生じ滲透圧が等電点のそれより高くなるので肉の膨潤度が増加すると言つている。アルカリ膨潤も同様に説明しうる筈である。しかし Donnan 効果では肉蛋白の膨潤を説明し得ない事を Tarr は指摘している。即ち氏は Halibut の細切肉を用いての pH による膨潤で，NaCl は酸膨潤を低下させるのに対してアルカリ膨潤を促進する事を明かにし，Donnan 効果を打消し膨潤を低下せしめるべき NaCl 添加が逆に膨潤を促進するアルカリ側の行動は単に滲透圧では説明出来ないと述べている。我々が実験 3 でみたアジ肉の pH による膨潤に対する KCl の影響は Tarr の結果と全く同じである。Donnan 効果は電解質濃度が低い場合にのみ現われ電解質濃度が高くなれば消失する事が知られている。[5] 実験 3 にみられた様に Donnan 効果を打消すのに充分な筈の KCl を加えると等電点の酸性側では完全な膨潤を起している肉が凝固し，膨潤度が低くなるのは一応 Donnan 効果が消失し，滲透圧が減じた為と説明出来るが，逆に KCl が膨潤を促進しているアルカリ側の影響はこれでは説明出来ない。即ち我々は Tarr と同様，少くとも細切肉を用いての膨潤現象は単なる滲透圧現象では説明出来ないと思う。

一般に高分子物質例えば蛋白の膨潤といわれるものは本質的には溶解過程とみなされている [3]。Reay [6] は

多量の 0.05 N〜0.005 N の HCl，及び 0.1 N〜0.005 N の NaOH を用いれば筋肉中の可溶性蛋白が完全に抽出されることを見ているがこの抽出条件は 100 % の膨潤のみられた条件，即ち pH ＜ 4.5 及び ＞ 9.5 と合致している様に思われる。本実験では肉全部を用いているので種々の蛋白（myosin, myogen, collagen etc.）の他，その分解産物，エキス分，無機塩を含んでいる複雑な系で何がこの膨潤現象に関係しているかは各成分を単離して研究する必要がある事は論をまたない。併し肉蛋白の主要成分である myosin は等電点が 5.4 で水に不溶であるが塩の存在によつて可溶性となり，又酸及びアルカリにとける。又塩とアルカリが共存する場合には附加的に伽いて溶解度をますが塩と酸とが共存する場合には逆に拮抗的に伽いて溶解度が減ずる事を Edsall が報告している[7]。本実験の膨潤曲線は此の myosin の溶解現象 — 水和現象とよく合致して居り我々の観察している肉の膨潤現象は肉蛋白特に myosin の溶解——水和に起因するところの大なることを示すものと言えよう。唯我々の実験では溶媒の量が肉に対して限られた量（3:1）であるために完全な溶液とはならず gel 又は濃厚な sol 状態となつたものであろう。

次に実験 2 に於て，H_2SO_4 のみが他の酸とくらべて著しく膨潤曲線を異にし，又 $Ba(OH)_2$ も他のアルカリと様相を異にしている事を認めた。一定量の肉（10g）の水懸濁液に N/10 の酸又は塩基を添加し滴定曲線を求めてみると（Fig 6,7）H_2SO_4 は HCl, HNO_3 と同一の曲線を示しこれらの所謂強酸と蛋白との結合は当量関係にある。従つて H_2SO_4 は蛋白との結合に 2 塩基性酸として伽く。これに対し蓚酸及び燐酸等の多塩基性酸は肉を同じ pH にするのに HCl 等強酸の 2 及び 3 倍を要し恰も 1 塩基性酸の如く行動し

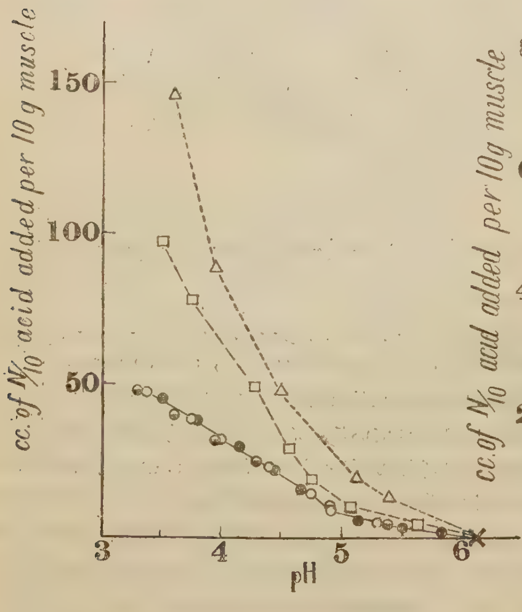


Fig. 6 Titration curve of horse mackerll muscle, × without alkali, ○ HCl; ⊖ HNO_3, ● H_2SO_4, □ oxalic acid, △ H_3PO_4

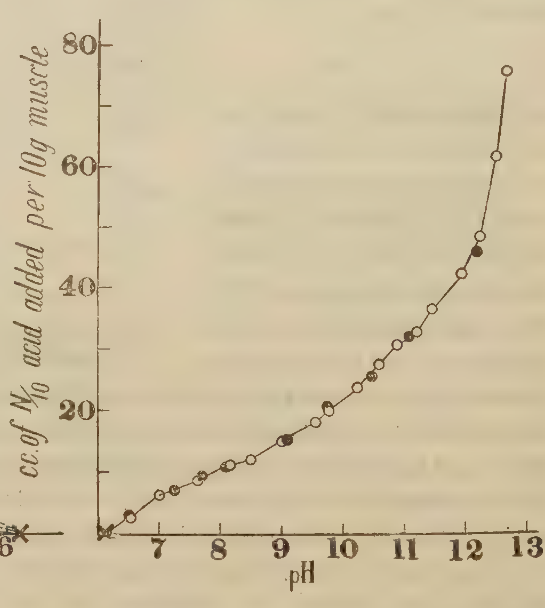


Fig. 7 Titration curve of horse mackerel muscle, × without alkali ; ○ KOH ; ● $Ba(OH)_2$

蛋白とは当量関係ではなくむしろ分子関係で反応する。この事は古くから知られている事で（例えば Hitchcock の edestine での実験[8]）蛋白と結合して塩をつくりうる酸はその解離恒数が蛋白の -COOH の解離恒数より大なるもの即ち pK ＜ 4 の酸のみに限られているという結果と一致する。即ち H_2SO_4 は pK_2=

1.90 であるので二塩基性酸として仂き，H_3PO_4 は $pK_1=2.12$，$pK_2=7.21$，$pK_3=12.30$ なる故 1 塩基性酸として仂くのであろう。同様な事は電離恒数の著しく異る塩基の場合にも見られる筈であるが，$Ba(OH)_2$ は滴定曲線からも判る様に蛋白と当量関係で結合し二酸性塩基として仂く。以上の事から H_2SO_4，$Ba(OH)_2$ のみが肉の膨潤に対して異常現象を示すのは此等の酸イオン，塩基イオンが2価イオンとして蛋白と反応するため，イオンのコロイド粒子の凝結能力はイオンの電荷が大きくなると異常に増大するという Schulze-Hardy の法則から考えるとイオンの荷電の影響が大きく現われて膨潤を低下するためと解釈されよう。

又アルカリ側で膨潤曲線に pH 9.5 以上の所に谷が現われ，9.5 の両側で肉の性状を異にする事を認めたが蛋白の塩基性アミノ酸残基の解離状態と関係がある様にも思われるが何とも言えない。

実験4に於て軟体動物であるイカ肉は普通魚肉とくらべて膨潤現象が著しく異つている事を認めた。イカ肉の等電点が魚肉にくらべて酸性側にづれている事は野口氏[4]も認められて居り，唯実験方法の相違の為か我々の値とは異つている。等電点が酸性にずれている事はアミノ酸組成即ち塩基性アミノ酸と酸性アミノ酸の割合が魚肉と異つている為とも考えられるが既往文献によれば塩基性アミノ酸含量には差が認められず，又松本氏[9]の酸性アミノ酸含量の測定でもイカとアジの間には差が認められない。従つてこれは単なるアミノ酸組成では説明出来ない様に思われる。此の実験は全肉を用いているので蛋白のみならず，灰分，エキス分等の影響も大きく現われる事も考えられ又蛋白分子の空間的配列迄も考える必要もあるとも思われるが此の解明は今後の研究にまちたい。

又イカ肉のアルカリ性側の膨潤曲線が上に凸な事，完全膨潤点以上では溶液状態になる事はイカ肉が溶解しやすいことを示唆するものとみられるが，此の原因については肉蛋白の組成，肉蛋白自体の性質が違つているからとも考えられ又イカ肉は魚肉とは全く異つた肉組織をもち，水溶液が流動複屈折を示すなど特異性を示すイカ肉の特性[10]と何か関係があるとも想像されるが解明には各成分を単離して研究する必要があろう。

以上我々のみた膨潤現象は肉蛋白特に myosin の水和性に密接な関係があると推察され，逆に肉の水和性をみてゆく一つの手段として膨潤現象を用いる事が出来る様に思われる。

摘　　要

1. 魚介肉の水懸濁液を用いて酸及びアルカリの肉の膨潤に対する影響をみた。

2. アジ肉では pH 5.0～6.0 附近で膨潤は最小となり更に pHが低くなると急激に膨潤性をまし 4.5 附近では完全に膨潤する。アルカリ性側では pH の上昇と共に次第に膨潤性をまし pH 9.5 附近で完全に膨潤する。最小膨潤点を肉の等電点と考えればアジ肉では 5.6 附近になる。

3. pH 調節に用いる酸，塩基の種類によつて膨潤に対する影響が異り，蛋白と結合するのに 1 塩基性酸及び 1 酸性塩基として仂くものは同様な効果を示すが，2 価の酸及び塩基として仂く H_2SO_4，$Ba(OH)_2$ は 1 価のもの程大きな膨潤促進効果を示さない。

4. KCl を添加すると等電点及びそれよりアルカリ性側では肉の膨潤が促進されるが，酸性側では却つて阻害される。

5. 以上より膨潤現象は単なる滲透圧現象では説明出来ず，肉蛋白特に myosin の水和性と密接な関係のある事を明かにした。

6. 魚肉では魚種による膨潤曲線には大きな差異は認められないが，軟体動物であるスルメイカ肉は普通の魚肉と著しく異り，最小膨潤点は酸性側にづれ（イカ肉：4.8 附近，魚肉：5.5 附近）又アルカリ性側で膨潤しやすい。

終りに本研究に際し御指導を賜つた右田正男先生，実験に御助力下さつたお茶の水女子大学生高橋由子氏に深謝の意を表す。

文　献

1. 右田，岡田：日水誌 **18** 117，159 (1952).
2. H. L. A TARR：*J. Fish. Res. Bd. Can.* **5** 411 (1942).
3. 例えば水島：物理化学 **4** 1021 (1949) 共立出版
4. 野口等：日水誌 **16** (12) 25 (1951).
5. J. LOAB：*Proteins and theory of colloidal behavior*：(1924) Mc Grow Hill
6. G. A. REAY：*Rep. of the Food invest. Bd.* **1935** 65
7. J. T. EDSALL：*Adv. in protein chem.* **3** 426 (1947).
8. HITCHCOCK：*J. gen. physiol.* **4** 733 (1922).
9. 松本等：日本水産学会大会講演（函館）1952 年 9 月
10. 右田：日水誌 **18** 558 (1953).

水産皮革の理化学的研究—VI. サメ皮の腐敗について

高橋豊雄・田中武夫
(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals——VI. On the Spoilage of Shark Skin

Toyo-o TAKAHASHI and Takeo TANAKA

Intending to establish the criterion of putrefaction of a green shark skin, we have carried out research on volatile bases (V.B.), volatile fatty acids (V.F.A.), and trimethylamine (T.M.A.) to be formed in the course of spoilage of the green skin. Then the first two were compared with these formed in the washed skin. In addition, shrinkage temperature (Ts) that lowers in the green skin just as the spoilage proceeds has been observed for the same purpose.

The results obtained are shown in Figures 1 to 3 where fluctuations of the chemical properties, bacterial counts as well as shrinkage temperature are indicated with respective symbols, in solid lines for the test A, and in a broken lines for the test B.

As evident from Figure 2, an abrupt change in the value of each item was observed together with a sharp decrease of Ts at a certain time between 8th to 11th day of the test A, and between 5th to 6th day of the test B.

It appears for us that in the early course of the spoilage prior to the abrupt change, extractive matters (mainly urea) in the skin are decomposed by bacteria. However, the hide substance (collagen) which has remained being hardly affected at that time, is seriously degraded by bacteria in the later course.

For this reason we have reached a conclusion that in case of green shark skin, fluctuations of V.B., T.M.A., V.F.A. in amount, and of Ts in degree, cannot be used as the criterion of bacterial degradation of the hide substance. In other words, a green shark skin is not a suitable material for preservation experiments of shark skin. It is proposed that a washed skin can be conveniently used in the spoilage experiments, however.

序　　論

多くの動物皮は他の動物組織に於けると同様にその腐敗状態を表わすためにその皮の揮発性塩基窒素含有量によることが多い。サメ肉は死後比較的短時間内に多量の揮発性塩基窒素を生じ，これは一般に認められているようにサメの躰内に 1~2.5 %存在する尿素が細菌によつて分解されたものの如くで[1) 2) 3)]，従つて他種動物組織の腐敗の際に生ずる揮発性塩基窒素とは種々の点で趣を異にするものと考えられる。

著者等はサメ皮に於いて，サメ肉の場合と同様であるか否か，そしてもしも同様であるならばこの種の揮発性塩基窒素の生成はサメ皮の保蔵という立場からどのように考えるべきであるか，即ちこれが腐敗の指標として如何に役立ち得るものであるかを確めるため，サメ皮が腐敗する際の揮発性塩基窒素の発生状態を検

1953 年 4 月 30 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 109 号（印刷費負担）

した。尚腐敗に関連があると考えられる二，三の化学成分及び皮の物理的性質の変化をも検した。これ等は揮発性塩基窒素の生成結果について考察する際に役立たせると共にこれら成分及び性質の変化がサメ皮の腐敗の指標として役立ち得るか否かを知りたいと考えて測定した。

一般に畜産動物皮の腐敗程度を表わすためには前記の如く揮発性塩基窒素[4]による外，可溶性窒素[4]，又時には遊離脂肪酸[5]によることもある。魚肉の腐敗状態を表わすには古くから揮発性塩基窒素が用いられている，又トリメチールアミンの多少も海産魚肉に於いては腐敗の指標となる事が認められ[6]，更に又揮発性脂肪酸も魚肉の腐敗程度を表わすのに都合のよいものであると云われている[7]。

皮の物理的性質がその腐敗と共に変化することは当然考えられる事であつて，例えば抗張力の如きは皮が腐敗すれば低下し，又コラーゲンの分子内結合に由来すると考えられている皮の耐熱性[17]も皮が腐敗することによつて生ずる上記結合の崩壊と共に変化するものと思われる。

よつて茲に著者等はサメ皮を腐敗させた際の揮発性塩基窒素の生成状態を検すると共にトリメチールアミン及び揮発性脂肪酸の生成及びその皮の耐熱性の変化をみた。可溶性窒素及び抗張力について測定を省略したのは次の理由による。即ちサメ皮に於いては新鮮なものでも既に比較的多量（約１%）の可溶性窒素が存在するために，この可溶性窒素の増加により腐敗の程度を知ることは不適当と考えてのぞき，又サメ皮では厚さの均一な試料を作る事が困難であるから抗張力については不確定な結果しか得られないと考え，抗張力の測定も行わなかつた。

実　験　の　部

測定方法

揮発性塩基窒素は減圧蒸溜法により，トリメチールアミン窒素は上記の溜出液にホルマリンを加えて再蒸溜することにより，揮発性脂肪酸はFRIEDEMAMM 法[8]の変法，即ち硫酸酸性にてタングステン酸ソーダを加え蒸溜後逆流冷却器を附して煮沸し，炭酸ガスを追い出した後苛性ソーダで滴定する方法によつた。耐熱性は著者等の用いている熱収縮温度を測定する方法[9]によつた。

実験（1）

細切したヨシキリザメ *Prionace glauca* の皮 10 g（肉は出来るだけ除いた）づつを密栓瓶に入れ 20°C の恒温槽中に一定時間放置した後その揮発性塩基窒素，トリメチールアミン，揮発性脂肪酸及び熱収縮温度を測定した。尚この際生菌数* をも同時に測定した。

得た結果は第１図の如くである。

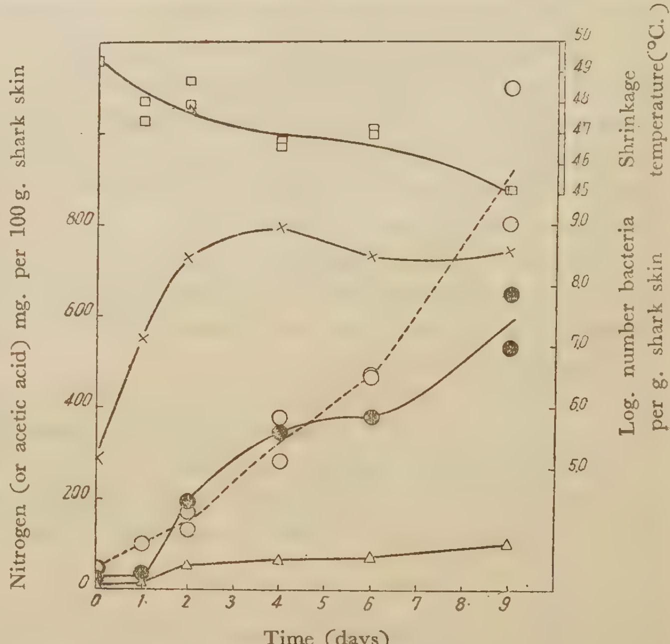


Fig. 1. Formation of volatiles bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; fluctuation of shrinkage temperature and bacterial population in shark skin during a 9 day storage.
●…Volatile basic nitrogen　□…Shrinkage temperature
△…Trimethylamine nitrogen　×…Bacterial count
○…Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)

* 塗抹法により 30°C，48 時間培養

揮発性塩基窒素：放置1日目では余り増加しないが，2日目より急激に増加し，4日目には 550 mg（皮100 g 当り）になつた。その後暫らく増加を停止したが，6日目以後に再び増加する傾向が認められた。このようにサメ皮にてもその肉の場合と同様に放置後比較的短期間内に多量の揮発性塩基窒素を生じた。

トリメチールアミン：この生成状態は揮発性塩基窒素のそれと大約同様で放置の当初約 3 mg（皮 100 g 当り）存在したトリメチールアミン窒素は 20°C に1日放置すると約 9 mg となり，2日後には急増して 50 mg，4日乃至6日には約 70 mg，9日目にはやゝ増加して約 100 mg となつた。

揮発性脂肪酸：第1図の結果は生成したすべての揮発性脂肪酸を醋酸に換算し図示したものである。これは図に見るように放置6日迄は大約直線的に増加し，その後やゝ急激に増加するように思われた。

熱収縮温度：著者等の実験によるとヨシキリザメ皮の極く新鮮なものはその熱収縮温度は 53°C 附近であつて，これを放置すると 50°C 前後まで比較的速に低下し，その後徐々に低下するようである。本実験に用いた皮は当初すでにその熱収縮温度が 49°C であつて，それに附着した生菌数が皮 1g 当り 15×10^4 であつた事と併せ考えると相当鮮度の低下したものであつたようだ。

図に見るように当初 49°C を示した熱収縮温度は放置日数の増加と共に次第に低下し，6日目には 47°C 前後となり，6日目乃至9日目にやや急激に低下して 45°C になつた。

生菌数：放置の当初に試料 1g 当り 15×10^4 であつた生菌数が放置2日目までは急激に増加し，10^8 乃至 10^9 に達した。その後は余り変化が認められなかつた。

放置3乃至4日目までの生菌数の増加曲線（log. で表す）と揮発性塩基窒素及びトリメチールアミンの夫々の発生曲線との間には関連があるように思われる。

実験（2）

前実験に於いて揮発性塩基窒素が4乃至6日でその増加が一時停止し，その後再び増加する傾向が認められ，又揮発性脂肪酸及びトリミチールアミンも6日前後を境として僅かではあるが生成が盛んになるようである。尚熱収縮温度も6日乃至9日に於いてそれ以前よりやゝ急激な低下をしめした。

サメ皮がその肉と同様に放置後短時間内に多量の揮発性塩基窒素を生じる事と併せ考えると，上記の事柄は大略6日迄に生じる変化と5日以後に生じる変化とが各々その原因を異にするという事を示すものではなかろうか。

前実験の諸結果，特に6日前後に認められた諸成分及び熱収縮温度の急激な変化についてより一層明瞭な結果を得たいと考え，前実験と同様の実験を更に長時間に亘つて行つた。

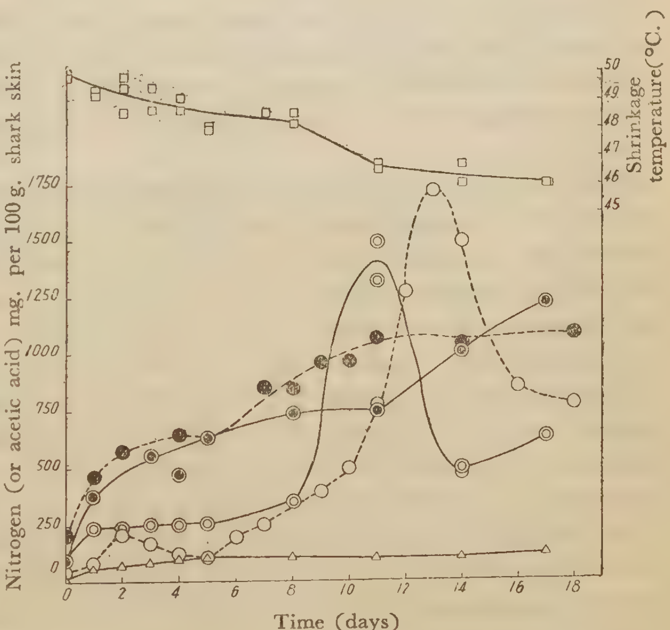


Fig. 2. Formation of volatile bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; lowering of shrinkage temperature in shark skin during a 18 day storage.

◉, ●···Volatile basic nitrogen
△ ·····Trimethylamine nitrogen
◎, ○···Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)
□ ······Shrinkage temperature
Experiment A ·····Solid lines
Experiment B······Broken lines

得た結果は第2図の如くで揮発性塩基窒素及びトリメチールアミンの生成状態及び熱收縮温度の低下状態は大約その傾向が前実験の結果（第1図）に類似しているようである。

第2図の実線で示した曲線は同一試料について同時に行つた実験の結果をしめすもので，この実線で現わされた揮発性脂肪酸の結果は前実験に於いてこの様が実験期間中絶えず増加したのに反して複雑な増減を示した。然しこれについての実験値が少く確な事が云えないので再試験を行い，第2図の破線のような結果を得た。尚これに関連して同時に揮発性塩基窒素についても測定し，同様破線の結果を得た。

実線，破線の二曲線より解る様に揮発性脂肪酸は5乃至6日迄は余り増加しないが，その後急激に増加し10 乃至 14 日目に最大値（醋酸として皮 100g 当り 1500～1800mg）に達し，その後再び急速に減少する。何故にこのような現象が生じるかという事については説明出来ないが，これと大約同様な結果が著者等のサメ肉の腐敗実験[10] 中にも認められた。

上記のように前実験に於いて於置6日目に認められた諸成分の急激な増加及び熱收縮温度の急激な低下は本実験に於いて尚一層明瞭に認められた。然しこの急激な変化の表われる時期は前実験のように諸成分及び熱收縮温度の間に於いて一致せず，熱收縮温度にて8日目，揮発性塩基窒素にて 11 日目（再試験にては 6 日目），トリメチールアミンにて 14 日目であつた。複雑な増減を示した揮発性脂肪酸にては実験（1）に相当すると考えられる急激な増加は 5～6 日目にあるように思われる。

実験（3）水洗したサメ皮についての試験

前二実験に於いてサメ皮は放置短時間に多量の揮発性塩基窒素を生じ，又腐敗する際の化学成分及び熱收縮温度の変化を示す諸曲線が多少時間的にずれはあつたが，或る時期に総べてがやゝ急激な変化を表わした。

著者等はこれらの結果からサメ皮の腐敗の初期に生ずる変化とその後期に生ずる変化とがその原因を異にし，放置後短期間に多量に生ずる揮発性塩基窒素は肉の場合と同様に尿素が細菌によつて分解したもののように考えられる。

著者等[11] は先に水洗したサメ肉の腐敗する際の揮発性塩基窒素の生成について水洗しないサメ肉のそれと比較したが，サメ肉を水洗するとその中に存在していた1%程度の可溶性窒素が殆んど除去され，その水洗肉の腐敗に際しては未水洗肉の場合よりも揮発性塩基窒素の生成が少く，その増加傾向も異り，又水洗肉の放置によつて生ずる臭気が所謂腐敗臭であつて，未水洗肉の臭気がアンモニア臭である事を認めた。そしてこれ等の結果はサメ肉が漁獲後比較的短時間内に多量に生じるアンモニアの本源が可溶性窒素化合物であることを示すものであり，この可溶性窒素化合物は従来云われるているように尿素であろうと考えた。

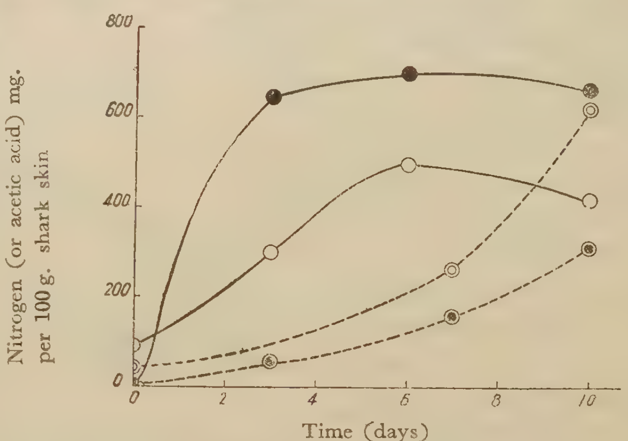


Fig. 3. Effect of washing on formation of volatile bases and volatile fatty acids in shark skin during a 10 day storage.
In green skin,
● ……Volatile basic nitrogen
○ ……Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)
In washed skin,
◉ ……Volatile basic nitrogen
◎ ……Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)

サメ皮の放置初期に認められる多量の揮発性塩基窒素も上記のサメ肉と同様に可溶性窒素化合物（多分尿素）に主として由来し，皮蛋白質（コ

ラーゲン）自身には余り関係しないのではなかろうか。この点を確めるため水洗したサメ皮の腐敗状態を未水洗皮のそれと比較した。尚この際揮発性脂肪酸をも同時に測定した。

得た結果は第3図の如くである。

図に見るように水洗しない場合には揮発性塩基窒素の生成は前二実験と全く同様の傾向を示したが，水洗したサメ皮ではその生成量及び増加傾向が前者のそれと著しく異り，特にその増加傾向は一般獣皮のそれに近いものである。この結果は著者等がサメ肉について得た結果と同様であつて，サメ皮にても放置後比較的短時間に生ずる揮発性塩基窒素は尿素に原因し，皮質に由来するものは殆どないと考えられる。

水洗皮が腐敗する際に生ずる揮発性脂肪酸は未水洗皮のそれに比較して少く，その生成状態は水洗皮の揮発性塩基窒素の生成と平行し，サメを除いた一般魚肉の腐敗傾向[7)10)] と同様であつた。

未水洗皮は前諸実験に於けると同様で水洗皮とはその腐敗曲線が異つていた。

このようにサメ生皮（未水洗皮）と水洗皮とにて揮発性脂肪酸の生成状態が異るのは揮発性塩基窒素の場合と同様に揮発性脂肪酸の本源と考えられる炭水化物等が水洗除去された事に原因するのであろうが，この外に窒素源としての尿素が水洗除去されたために細菌の増殖状態に変化を生じた事も一つの原因であるように考えられる。

考　　察

清水[1)]，土屋[2)] 及び著者等[3)] によりサメ肉に死後比較的短時間に多量に生じる揮発性塩基窒素は主として細菌の作用によると報告されている。サメ皮にても本実験の諸結果から死後短時間内に多量の揮発性塩基窒素が生じ，尚水洗してエキス成分を除いた皮にては未水洗皮のように揮発性塩基窒素を多量には生じない事が認められ，この事から著者等はサメ皮に於いて死後短時間に生ずる多量の揮発性塩基窒素はサメ肉の場合と同様に尿素に由来するものと考える。

而してサメ皮に防腐剤を添加し，揮発性塩基窒素の生成を検してみると比較的多量に生じ*，第2報[3)] に記載したサメ肉の場合のように死後短時間内に生ずる揮発性塩基窒素が細菌の作用によるとはこの結果から云えないようである。然しサメ皮は無菌的に入手する事が不可能で，上記の実験に用いたサメ皮も経歴の不明のものであり，相当に細菌が附着していた事が考えられ，従つてこの細菌のウレアーゼが防腐剤の添加後尚作用したとも考えられる+。尚肉と皮との差があつても，これ等が同一魚種のものであり，ましてや両者が隣接しエキス成分の交流が比較的自由と考えられる事+ 及び第1図に見る如くサメ皮の放置の初期に於ける揮発性塩基窒素の生成が生菌数の増加と関連がある事等から肉に於けると同様にサメ皮に於いても死後比較的短時間内に生ずる多量の揮発性塩基窒素は主として細菌によるものであろう。

清水，大石[1)] はサメ肉貯蔵中に先づアンモニアが急速に生じ，その後一時その発生が停止し，更に再び増加する事を認め，この前半に於けるアンモニアは尿素分解細菌による尿素の分解に由来し，一度生成の増加が停止した後に生じるアンモニアはその中に腐敗臭の伴う事実からも腐敗細菌による肉質の分解によるものであろうと報告した[12)]。その後，後半のアンモニアも尿素に原因すると訂正し，その尿素は細胞内のものだろうと推定している[13)]。サメの肉と皮とにて存在する尿素の性質に差異があるという事も考えられるが，前記の如く著者等のサメ皮についての実験に於ても，清水等のサメ肉と同様に放置中の揮発性塩基窒素の発生が階段的になる事を示し，その前半に於ける揮発性塩基窒素も後半のそれも共に清水等の後の考えに依ると尿素に由来するものである事が想像される。然し清水等の云う様に，後半のアンモニアが細胞内の尿素に原因

* 当初皮 100 g 当り 60 mg であつたものが 20°C に 5 日間放置すると 123 mg，18 日間にて 234 mg になつた。尚同一試料を防腐剤を添加せず同様に放置した場合には 2 日間にて 608 mg に達した。

\+ 第2報[3)] はこれ等の点を考慮してサメ肉について自家消化を検し，その結果からサメ皮の場合を推察しようとしたものである。

するとしてもこの後半に於ける揮発性塩基窒素の再増加が始まる際には皮質自身にも相当著しい分解が生じ始めているのではないかと思われる。その理由は次の如くである。

即ち著者等の観察によるとサメ皮が放置初期に於いてはアンモニア臭を生じ，後半に於いて所謂腐敗臭を生じる事，揮発性塩基窒素の再増加と相前後して，おそらく炭水化物と取つて換つた皮蛋白質の腐敗に原因すると考えられる揮発性脂肪酸が多量に生じる事，更に又同時期に熱収縮温度に比較的顕著な低下が見られる事等からサメ皮の放置初期には尿素，炭水化物等の共雑物が主として細菌により分解され，その後揮発性塩基窒素の再増加する前後から皮質の細菌による分解が本格的になるものと考えられる。

尚清水等は後半に於いて細胞中の尿素が分解される際には先づ細胞が破壊するのであろうと報告しているが，この細胞の破壊は所謂肉質（及び皮質）の分解ではなかろうか。

このように著者等はサメ皮が放置された際には先づ暫くは皮質自身の本格的分解が生ぜず，或る時期以後に於いて初めて顕著な皮質の分解が生じるものと考えるが，それではこのような本格的分解の徴候を実用上どのように科学的に知るべきであろうか。以下本実験で測定した各成分及び熱収縮温度の各々について考察してみよう。

揮発性塩基窒素： 初期の揮発性塩基窒素は細菌によつて尿素が分解したものであり，その増加は第1図に見られるように生菌数の増加に関連しているから，サメ皮が保蔵された場合その揮発性塩基窒素の多少はその皮に附着する生菌数を表わすと考えられる。従つて保蔵されたサメ皮が揮発性塩基窒素を含有していないか，或いは極く少量であるならばそれに附着する細菌の少いことをしめし，その皮が細菌から良好に保蔵されている事をしめしている。

然し一方保蔵されたサメ皮が相当多量の揮発性塩基窒素を有していてもそれはその皮に細菌が繁殖したという事は言えても，革或いはゼラチンとなるべき皮質（コラーゲン）自身が腐敗したとは前記の結果から断定出来ない。皮質自身の腐敗，即ち前記した本格的分解の徴候はどのようにして判定すべきであろうか。

実験（1）に於ける6日目，実験（2）に於ける 11 日目に認められた揮発性塩基窒素の再増加は先に記載したように皮質自身が細菌によつて本格的に分解され始めた事を表わすものと思われる。従つてこの際の揮発性塩基窒素量は皮質の大略の安全限界を示すと考えられる。

然し一方この揮発性塩基窒素は主として尿素に原因すると考えられるから，皮中の尿素含有量によつて変動し，この尿素量はサメの種類，漁獲後の処理及び個体差等によつて差異を生じるもののようで，著者等が二，三のサメ皮について分析した結果によるとその尿素含有量は生皮中 0.23 乃至 0.8% であつた*。従つて皮質自身の本格的分解の開始に於ける揮発性塩基窒素量は一定したものではないから，サメ皮質の腐敗の開始を揮発性塩基窒素の或る数値で表す事は出来ない。

トリメチールアミン： 腐敗に際して生ずるトリメチールアミンはトリメチールアミノオキシイドが細菌により還元されて生じたもので，細菌が繁殖するための窒素源として肉質或るいは皮質自身を用いる場合にはこの還元作用即ちトリメチールアミンの生成は肉質又は皮質の分解と平行し，従つてその生成量は肉質，皮質の腐敗の程度を表示するものとなる。

然しサメ皮の場合にはその放置中に先づ尿素が細菌の窒素源として用いられるという事が前記の如く推察される故にこの際のトリメチールアミンの生成量は揮発性塩基窒素と同様に細菌の繁殖状態を示してはいるが，皮質の腐敗とは直接関連がないものと考えられる。

揮発性脂肪酸： この生成状態は試料によつても異り，又複雑な増減をしめすが，残念な事にこれに対しては尚説明しうる結果が得られていない。

熱収縮温度： この温度の低下はコラーゲン分子のポリペプチッド間に存在する側鎖結合の減少に原因す

* サメ肉に就いてはこれと同様の事が多くの研究者[14) 15) 16)] によつて認められている。

る[1]ものであるから，皮質自身の或る意味での分解を表わすものである。実験（2）に認められるように皮質自身が腐敗し始めたと考えられる時期以前にも熱収縮温度は徐々ではあるが低下し，皮質が腐敗し始めたと見なされる時期と大約同じ時期に熱収縮温度はやゝ急激な低下をしめした。

ポリペプチッド間の側鎖結合の減少は分子間力を減少させ，コラーゲン繊維の強さを減少させるものであるが，このような現象のみが皮に生じた場合，ましてや比較的その低下の少ない時は，このようなコラーゲン繊維を鞣製する事によりその強さの減少を充分に回復する事が出来る。従つてこのような比較的僅かな熱収縮温度の低下によつて表わされる皮質の変性は革という立場からは余り問題にならない。皮質が腐敗し，コラーゲンが溶出するようになる際の熱収縮温度を知る事が必要である。

第1図及び第2図に見るようにヨシキリザメ皮に於いて皮質自身が腐敗し始めたと考えられる時期にはその熱収縮温度は 45 乃至 47°C に低下する。従つてもし放置されたヨシキリザメ皮の熱収縮温度を測定して 45 乃至 47°C の値が得られた時，その皮質自身が分解，即ち腐敗し始めたと推測する事が出来る。然しこれにも欠陥がある。その一はサメ皮の熱収縮温度は石灰漬，塩蔵等によつても相当低下するものであるから，このような温度を規準とするためにはその処理経歴を考えに入れなければならない，その二はサメの種類によりその皮の新鮮時の熱収縮温度に差異があるから，ヨシキリザメ皮で認められた 45 乃至 47°C という規準はどの種類のサメ皮にも用いられるというものではない。

尚皮質の腐敗が生じたと考えられる時期に熱収縮温度の急激な低下が認められるが，このような現象は腐敗の指標として実際的には用いられないであろう。

このように前記の諸成分及び熱収縮温度は何れもサメの皮質の腐敗の徴候を示す指標として用いる事が期待出来ない。このように期待出来ない原因は上記の考察及び実験（3）の結果から主として生皮中に存在する尿素によるものである事が判る。

尚この事につき保蔵の立場から更に敷衍的に説明すると，仮りに細菌による汚染という事を対象として保蔵方法を研究するとしても，その保蔵手段としての処理によつて尿素等のエキス成分に差異を生じ，その結果これら試料を放置し，揮発性塩基窒素等の増加を比較しても，この多少が保蔵処理により細菌の繁殖に影響が生じた事によるものか，或いは保蔵処理による尿素等のエキス成分の減少に原因するものか区別し得ない場合が生じる。

斯くしてサメ皮の保蔵試験を行う場合にはその生皮について実験する事は現在の所不可能である。然し第3図に見る如く生皮を水洗し，尿素等をのぞいたものは通常の皮及び肉と同様の揮発性塩基窒素及び揮発性脂肪酸の発生曲線をあらわすから，これを用いるならば保蔵試験を通常の如く行う事が出来ると考えられる。然しこのような水洗皮についての試験は実際のサメ皮保蔵とは直接結びつかないもので，かゝる試験は基礎的なモデル試験ともいうべきものである。

このように水洗したサメ皮を用いた保蔵試験は基礎的なモデル試験にすぎないが，兎に角サメ生皮では保蔵試験が行えないので，一応水洗皮にて試験を行い，その結果から出来うれば実際面に利用出来るような推論を得たいと考えている。

終りに本研究に際し御助言を賜つた東海区水産研究所石田正男先生及び京都大学木俣正夫先生に深謝の意を呈す。亦実験に御助力を載いた輸出品検査所高橋利郎氏に厚く感謝する。

文　献

1） 清水，大石：日水会誌，**16**，423（1951）.
2） TSUCHIYA, TAKAHASHI and YOSHIDA: Tohoku J. of Agricultural Research, **2**, 119 (1951).
3） 高橋，田中：日水会誌，**15**，777（1950）.
4） 例えば SCHUTTLEWORTH and SEBBA: J. American Leather Chem. Assoc., **34**, 343 (1939).

5) Robert and Somer: J. American Leather Chem. Assoc., **34**, 34 (1939).
6) Beatty and Gibbons: J. Biol. Board Can., **3**, 77 (1937).
7) Sigurdsson: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 892 (1947).
8) Friedemann: 7) より
9) 高橋: 日水会誌, **12**, 35 (1943).
10) 高橋, 松本, 新井: 日水会誌, **17**, 218 (1952).
11) 高橋, 田中: 水産研究会報, **3**, 328 (1950).
12) 清水, 大石: 日水会誌, **16** (12), 29 (1951).
13) 清水, 日引: 1952 年 4 月, 日本水産学会大会にて講演
14) 野口: 日水会誌, **1**, 121 (1932).
15) 須山, 徳広, 須山: 同上, **16**, 211 (1950).
16) 清水, 大石: 同上, **16** (12), 31 (1951).
17) Gustavson: "Advances in Protein Chemistry," **5**, 361 (1949).

水産皮革の理化學研究—VII.
サメ皮の保藏にについて

髙橋豊雄・田中武夫
(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals——VII. On the Preservation of Shark Skin

Toyo-o TAKAHASHI and Takeo TANAKA

In the previous paper [1], we suggested that a green shark skin is not a suitable material for preservation experiments, and that such experiments are practicable only for the skin washed free from urea.

The present work deals with the effects of water content upon the bacterial decompositon of the washed shark skin which has been either pressed, or dehydrated by brining. The results obtained are as follows:

(1) The pressed skin is more or less prevented from the putrefaction depending upon water content in the skin. This effect is most remarkable in accordance with the decrease of water content down to about 40 to 45 per cent, but very little when water content depletes below that extent (cf. Fig. 2).

As previously reported [2], water content in a shark skin ranges from 42 to 46 per cent when water present between fiber-bundles has been removed as completely as possible by pressing. Consequently it seems that propagation of bacteria in the shark skin depends on the amount of water between fiber-bundles, but hardly on the water in the spaces among individual fibers of the bundle and bound-water.

(2) The skin treated with 5 to 10 per cent brine was successfully stored as long as a week. Whereas the one treated with 10 per cent brine was found rather difficult to be kept for two weeks at 30°C. without being putrefied.

(3) When treated with brine of lower concentration, the skin could be satisfactorily preserved for one to three weeks at 30°C. The suceess may be due to some action or actions other than dehydration of NaCl. The actions are supposed to attain a maximum effect at the concentration of 5 per cent of NaCl.

(1) TAKAHASHI, T., and TANAKA, T.: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 19. 185 (1953).
(2) TAKAHSHI, T.: Ibid., 18, 341 (1953).

先に著者等が第6報[1]に於いて報告したようにサメ皮の腐敗過程に於ける揮発性塩基窒素，トリメチールアミン，揮発性脂肪酸等及び皮の熱収縮温度がサメ皮の腐敗の指標として用いる事が不可能であり，又仮

1953年4月30日受理 東海区水産研究所業績 B 第111号

りに細菌による汚染という事を対象として保蔵方法を研究するとしても，その保蔵処理によりサメ皮中のエキス成分特にサメ皮に特有な尿素の含有量に差異を生じ，この際一般に皮の腐敗の指標として用いられる揮発性塩基窒素を測定すると，その消長が保蔵処理による細菌の繁殖状態の変化によるものか，或るいは保蔵処理による尿素含有量の変化によるものか，区別し得ない場合が多い。尚この事は揮発性脂肪酸を測定する場合にも同じような事が言えるようである。

このようにサメ皮の保蔵について研究しようとする際上記のような支障が生じるが，その原因となるものはサメ皮中に存在する尿素を主とするエキス分によるもので，水洗したサメ皮については通常のように保蔵試験を行う事が出来ると考えられる。

勿論このような水洗皮の保蔵試験は実際の保蔵とは種々異つた結果が得られると思われ，このような試験は単に基礎的なモデル試験ともいうべきものである。然し兎に角サメ生皮の保蔵試験が不可能であるので著者等は水洗皮について試験を行い，その結果から実際面に利用出来るような成果を得たいと考えた。

牛皮等の畜産動物皮の保蔵については多くの研究が報告されているが，サメ皮については山田[2]が食塩と芒硝との保蔵効果を比較し，西沢[3]がサメ皮の塩蔵中に生ずる赤サビの防止方法を報告しているのみである。

著者等はサメ皮の水分と保蔵性との関係及びサメ皮の塩蔵について実験し，二，三結果を得たので玆に報告する。

其の 1　サメ皮の保蔵性に於ける水分含有量の影響

物質に細菌が発育するためにはその物質が一定量以上の水分を有していることが必要で，その水分含有量は研究者によつて種々異つた値が報告されている。

Thom 及び Le Fevre[4]によると搾粕，その他の飼料に於いて細菌の発育を阻止するためにはその水分含有量が 18 乃至 20 %以下である事が必要であると報告している。一方木俣[5]は細菌が培養基の表面にて発育するためには培養基の水分が 60% 以上である事が必要である事を見ている。又 Wolf 及び Jones[6]は上記の水分は 50% 程度であると報告している。

サメ皮の保蔵が比較的困難であると言われるのは第4報[7]に報告したように他の獣皮に比して多量の水分（約 70 乃至 85%）を有する事に原因するものと考えられる。而して第5報[8]に記載したようにこの水分の内には皮を 5 乃至 10 kg/cm^2 の圧力にて圧搾する際に圧出される水分と，このような圧力にては尚圧出されない水分とがあり，これ等は各々皮の中の異つた場所に存在するようである。即ち前者は繊維束間の比較的広い間隙に存在する水分であり，後者は繊維束内の狭い間隙にある水分と所謂結合水であると考えられる。

サメ皮を 10 kg/cm^2 程度に圧搾すると尚水分は 40 乃至 45% 程度存在するが，この皮の上にメチレンブリューのような水溶性色素を乗せても殆んど溶解しない。これはこのように圧搾された皮の水分が前記のように繊維束内の狭い間隙の水と結合水分であるために色素が溶解しないものと考えられる。

このように繊維束内の狭い間隙の水分が水溶性色素を溶解しないと言う事から考えると，これ等水分は細菌の繁殖に協力する事が少く，従つて繊維束間の広い間隙の水分が除かれた皮は腐敗し難いものとなるのではなかろうか。

この事を確めるため水洗した生皮を圧搾脱水して水分含有量の種々異つた試料を作り，これ等を放置腐敗させて，皮の水分量と腐敗速度との関係を検した。

実験 1　圧搾脱水皮の腐敗状態

（1） 5.5 kg/cm^2 にて圧搾，脱水した皮

先ず繊維束間の圧出され易い水分が大部分出たと考えられる圧力，5.5 kg/cm^2 にて圧搾脱水した皮 * を一

* 充分水洗してエキス分をのぞいたアオザメ *Isuropsis glauca* の皮を用いた。

定日数，30 乃至 32°C に放置し，可溶性窒素の生成を検した。尚水洗皮にて対照試験を行つた。得た結果は第1図（A）の如くである。

図に見る如く圧搾しない皮は 30 乃至 32°C に放置すると日数の増加と共に可溶性窒素を増加し，放置前，皮 100 g 当り 20 mg 程度であつたものが，1週間後には 550 mg 程度にも増加した。

圧搾脱水した皮は放置後2日目まで殆んど可溶性窒素を増加せず，4日目にようやく対照皮の場合の 1/3 程度を生じ，7日目に対照皮に近い値をしめした。

（2） 12.5kg/cm² にて圧搾した皮

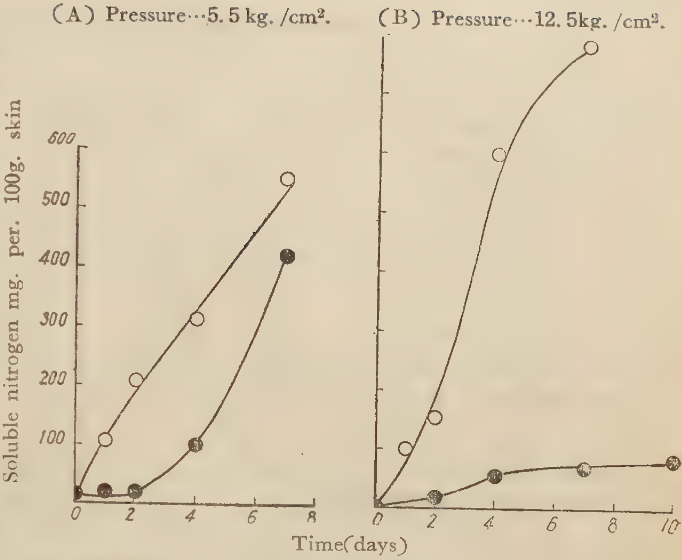


Fig. 1. Effect of pressing on the soluble nitrogen formation in washed shark skin during storage.
○……Non-pressed skin　●……Pressed skin

次に繊維束間の水分を殆んど完全に除いたと考えられるものについて（1）と同様の実験を行つた。即ち 12.5 kg/cm² にて皮を圧搾脱水し，この皮の腐敗状態を検した。

得た結果は第1図（B）の如くで，対照皮の可溶性窒素の増加は前実験に於けるよりも速かであつたが，圧搾脱水皮は非常に腐敗しがたく，10 日後にようやく可溶性窒素量が 80 mg 程度に達したのみである。

実験 2　含有水分量と腐敗との関係

実験1に於いて認められるように 5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮も対照のものに比して腐敗しがたいものとなるが，30 乃至 32°C に放置すると3日目前後より腐敗し始め，1週間にて対照皮と大約同様に腐敗する。然るに 12.5 kg/cm² にて圧搾脱水したものは 10 日間にても殆んど腐敗しない。

これは含有水分量の差異に原因するものと考えられるが，その水分は著者が先に予想したように皮の水分全体を意味するものではなく，繊維束間の広い間隙にある水分ではなかろうか。

この点を確めるために圧搾して水分の種々異つた試料を作り，これらを一定日数放置しその腐敗程度を比較した。即ち水洗したアオザメ皮を圧搾し，これを細切し，その半分にて水分を測定し，他の半分を 30°C にて 10 日間放置し，可溶性窒素及び揮発性塩基窒素を検した。

殆んど同様の実験を2回（実験A及び B）行い，得た結果は第2図の如くである。

実験 A 及び B 共に水分含有量が 40～45% 以下の場合には水分の増減は細菌による可溶性窒素及び揮発性塩基窒素の生成に余り影響がないが，40～45% 以上にては水分の増減はこれらの生成に対し大なる影響を生じた。

保蔵性と水分量との関係に就ての考察及び結論

第5報[8] に記載したようにサメ皮を圧搾すると次第に透明となるが，完全に透明となつた際に繊維束間の広い間隙の水分が殆んど除去されると著者は考え，そしてその際の圧搾皮の水分量が 42～46% である事を認めた。

本実験に於いても圧搾されて水分が 42.3% になつた皮は完全に透明であつた。尚前記のように 40～45% 以上に於ける水分の増減は腐敗速度に大きな影響を現し，40～45%以下にては余り影響が認められなかつた。

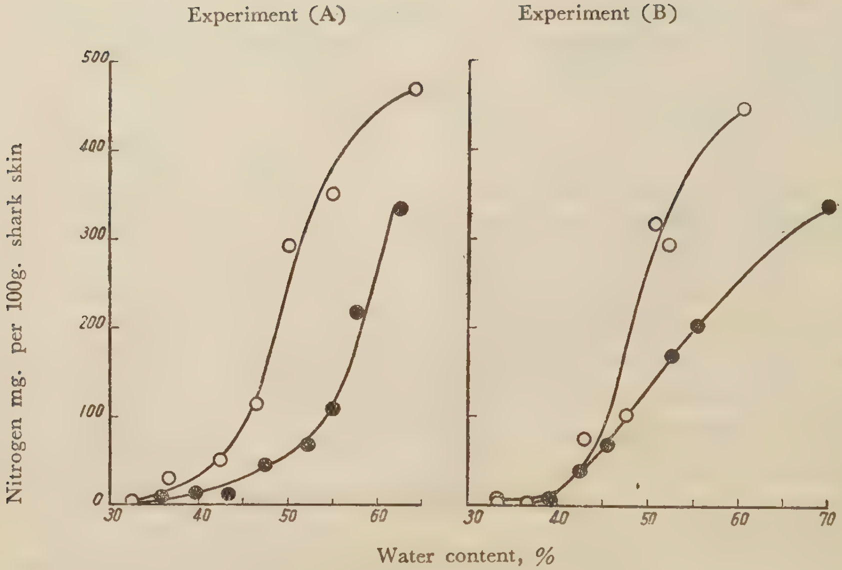


Fig. 2. Influence of water content on the bacterial decomposition of washed shark skin.
○ ……Soluble nitrogen ●……Volatile basic nitrogen

上記の事を併せ考えると繊維束間の水分が減少すると考えられる 40～45 % 迄の水分の圧脱と共に皮は顕著に腐敗しがたくなり，繊維束内の水分が減少すると考えられる 40～45% 以下の低下は皮の腐敗に対し前者の場合のような大きな影響を表わさないと言う事になり，従つて当初著者が予想したように繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く，細菌の繁殖に関係するのは繊維束内の広い間隙に存在する水分であるという事が言えるものと思う。

本実験条件のように 30 乃至 32°C にて 10 日間程度放置する場合には，皮を圧搾脱水し水分量を 32% 程度にすると殆んど腐敗しないが，このような水分にするのには 27 kg/cm² 程度に圧搾する事が必要であり，実用は困難であろう。尚細菌の繁殖に関係が深いと考えられる繊維束間の水分の大部分を除くにも 10 kg/cm² 程度の圧力が必要である。従つて圧搾による水分の除去という事を実際上の保蔵に利用するのは塩蔵と併用するのがよいと思う。

尚本実験に認められたような現象の起るのは，前記のように細菌が繁殖するための生理作用に利用しうる水分が圧出されて減少する事に原因すると考えられるが，又このような生理作用に対する以外に細菌の侵入経路である繊維束間の比較的広い間隙が圧搾されて狭くなり，細菌の侵入を困難となし，従つて細菌が表面のみに繁殖し腐敗し難くなるという事も一応考えられるが現在の所何とも言えない。

其の 2 サメ皮の塩蔵についての一試験

一般にサメ皮を保蔵するためには塩蔵が行われ，主として撒塩漬法が用いられている。撒塩漬に際して大切な事と言われているのは充分に水切れした塩皮を得る事のようである。これに就いては先に実験を行い，第 4 報[7] に報告した。

本実験は塩蔵方法の改良を目的とし，その基礎的な試験を行つた。特に前実験に於いて得られた結果，即ち皮がその水分量の減少と共に腐敗し難くなるという事に関連して，一般に云われているような塩蔵の保蔵効果に対し食塩の脱水作用が大きな役割をなしているものであるか否かに就てい実験した。

脱水の影響を知るためには種々水分量の異つた塩皮を得る事が必要であるが，それには立塩漬法によるのがよさそうに思われたので立塩漬処理した塩皮について実験した。

サメ皮の立塩漬の保蔵試験は在来全くなく，撒塩漬法について山田[2]，西沢[3]の二報告があるのみである。牛皮の塩漬については多くの研究があり，KAYE[9]によると牛皮の立塩漬には 27 乃至 33% の食塩水が必要であるとの事で，又 GRASSMANN, HAUSAM[10]は 25% の食塩水を用いては結果が不良であると報告している。

又塩皮の保蔵性に対する含有水分の影響については STUART, FREY[11]の報告がある。氏等によると水分が49.5% 以下であると食塩は 13.9% にて安全に保蔵出来るとの事である。

実験 3　立塩漬処理したサメ皮の保蔵性

（1） 水洗したヨシキリザメ *Prionace glauca* の皮を 0～30% の食塩水に浸漬，冷所に放置し，2日後にこれを取り出し*，水切りした各々を密封容器に入れ 30°C に保存し，1週間後にその揮発性塩基窒素量を測定した。

用いた試料の水分がその原料魚の個体及び魚種によつて異り，又同一魚体の試料にてもこれを塩漬するとその食塩濃度の差異により水分と食塩含有量に差異を生じ，このような塩皮をそのまゝ揮発性塩基窒素の値を表わす規準として用いると，腐敗の本体である皮質の量のまちまちなものを規準とする事になる。斯くして著者等は各試料について食塩をのぞいた固型物 100 g 当りの揮発性塩基窒素量を計算して結果を表わした。

尚塩漬後試料の一部についてその水分含有量及び食塩含有量を測定した。

塩皮の保蔵についての結果は第3図の如くであつて，使用した食塩液の濃度が 10% 以上であると 30°C にて1週間は安全のようであり，5%以下になると急激に保蔵性が低下する。

塩皮の水分含有量は第4図の如くである。今この曲線を一応脱水曲線と略称すると，この脱水曲線と第3図の腐敗曲線とは 0 乃至 30% の広い範囲にてはそれらの傾向が異つている。

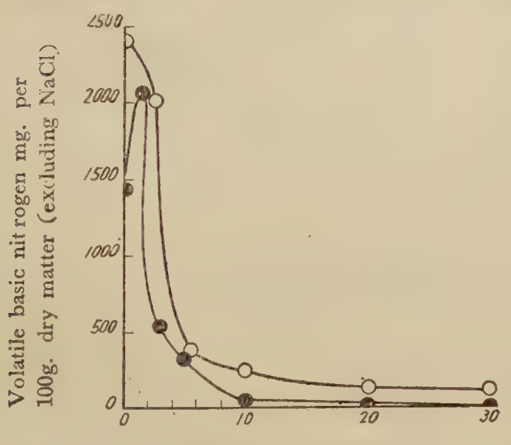


Fig. 3. Effect of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin. (Stored at 30°C., 1 week)
○……Sample No. 1　●……Sample No. 2

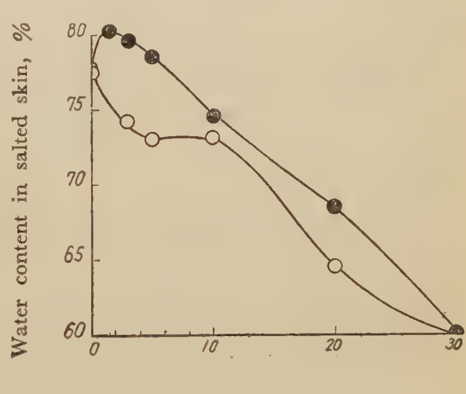


Fig. 4. Water content in shark skin treated with brine.
○……Sample No. 1　●……Sample No. 2

---

* 第5図に見るように，このような条件で滲漬した皮はその水分中の食塩の濃度が使用した食塩水の濃度と大約一致している。従つてこのような条件にて食塩の皮への滲透はほゞ完了したものと思われる。

即ち試料1及び2の腐敗曲線は共に食塩濃度 5% 附近にて急激にその傾斜を変化し，一方脱水曲線にては試料1の場合幾分同様な傾斜の変化がありそうにも思われるが，試料2の場合には全く認められない。又試料1及び2はその脱水曲線が食塩濃度 10 %以上にて顕著な低下をしめすが，腐敗曲線は5%以上にて殆んど低下を認めない。

然し一方食塩濃度3%以下にては試料1及び2の各々について上記両曲線がその型を多少類似し合うようである。即ち試料2に於いてはその腐敗曲線が食塩濃度 1.5% の場合に最大値をしめし，一方脱水曲線は 1.5～3% にて最小値をしめし，濃度に多少のづれはあるがその型が類似しているようである。

試料1は脱水曲線も腐敗曲線も試料2のような最大或るいは最少値をしめしていない。

第5図は塩皮の食塩含有量についての結果であるが，使用した食塩水の濃度と塩皮の食塩含有量とはほゞ比例し，又塩皮の食塩量をその水分に対して換算すると使用した食塩水の濃度と大約一致する。

（2） 前実験の諸結果を確めるため更に実験を行つた。即ち 0 乃至 10% の食塩水にて，アオザメ皮 1試料及びヨシキリザメ皮2試料を処理し，保蔵試験を行つた。保蔵期間は3日，7日，14 日及び 24 日の4区について行つた。

第6図はその保蔵試験の結果であり，第7図はこれら食塩水にて処理した皮の水分量である。

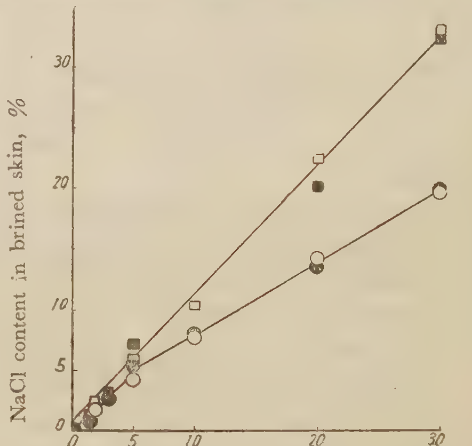


Fig. 5. NaCl content in brined shark skin.
(A)……Percent of water in brined skin
(B)……Percent of brined skin
○□……Sample No. 1 ●■……Sample No. 2

此等2図に見るように本実験の3試料の腐敗曲線は一二例外はあるが，その脱水曲線と類似している。尚試料3（青ザメ皮）及び試料4（ヨシキリザメ皮）にては食塩濃度5%，試料 5（ヨシキリザメ皮）にては 3% 附近にて腐敗曲線の傾斜が急激に変化している。此等は前実験の結果と大約同様である。

保蔵期間が1週間の場合には 5～10% の食塩水処理にて一応の保蔵効果が得られるが，2週間保蔵するのは 10% 食塩水にて処理してもやや困難のようである。

塩蔵試験についての考察及び結論

通常塩蔵の主要効果の一つとして食塩による脱水という事が言われているが，前記の著者等の実験結果にても 10% 以下の低濃度の食塩液にて処理した場合にはその腐敗曲線の型と脱水曲線のそれとが類似し，塩皮の保蔵皮に対し脱水が影響するようである。然し広い範囲の濃度について見ると腐敗曲線と脱水曲線とはその傾向を異にしている（第3図参照）。

又低濃度の場合についても食塩の保蔵性の一半は脱水によると考えられるが，その大半は食塩の他の性質によるように思われる。即ち実験 1.（其の1）に見るように皮を圧搾し，その水分を除く事によつて 30°C にて1週間腐敗しないようにするのには 63% 程度の水分のものを 45% 迄低下させなければならないが，立塩漬処理により防腐するのには 5～10% 食塩水にて処理すれば前者と同様の目的が達せられ，その際の水分の低下は 67% が 65% に低下するのみである。

又ヨシキリザメ皮の一試料（No. 4）が 1% 食塩水に漬けられた場合その水分は 87% をしめし，又ヨシキリザメ皮の他の一試料（No. 5）が 5% 食塩水に漬けられた場合前者（No. 4）と大約同程度の水分（87%）を有しているが，後者は前者に比して遙に腐敗し難い。ヨシキリザメ皮とアオザメ皮とにてこの点を比較すれば一層明瞭になる。

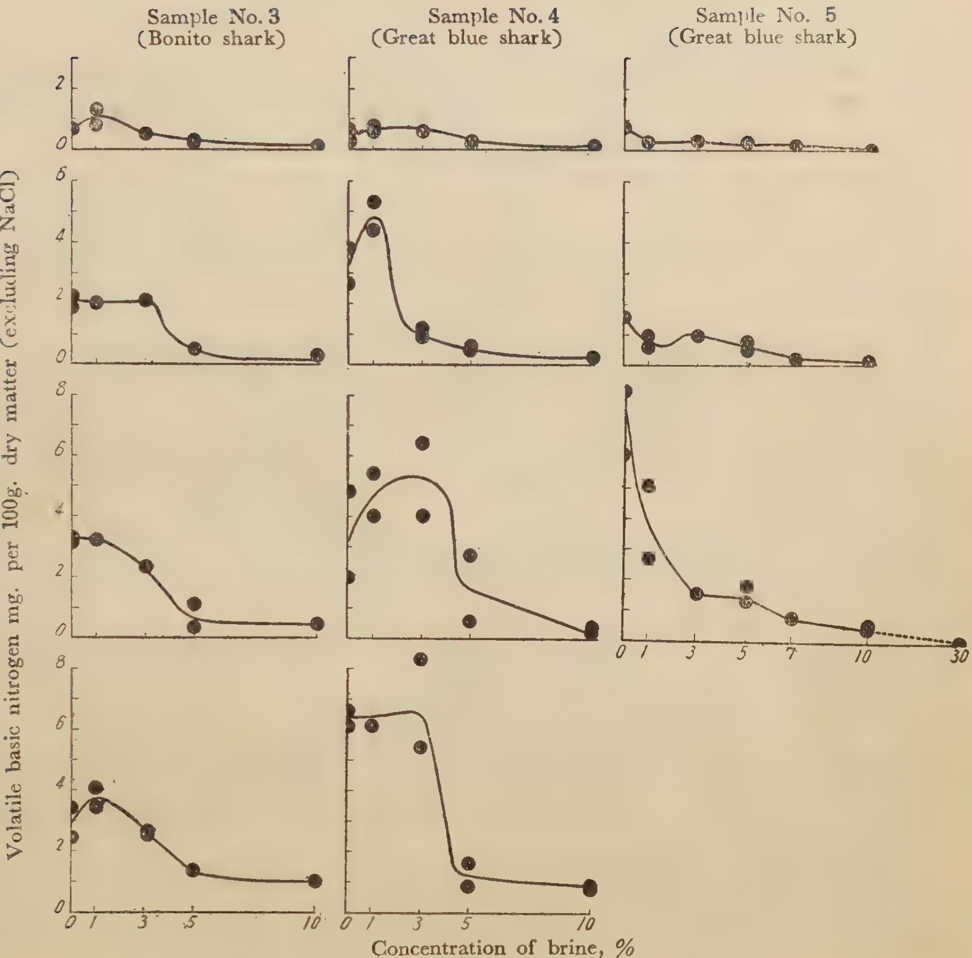


Fig. 6. Influence of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin.
(Stored at 30°C. for 3～24 days)

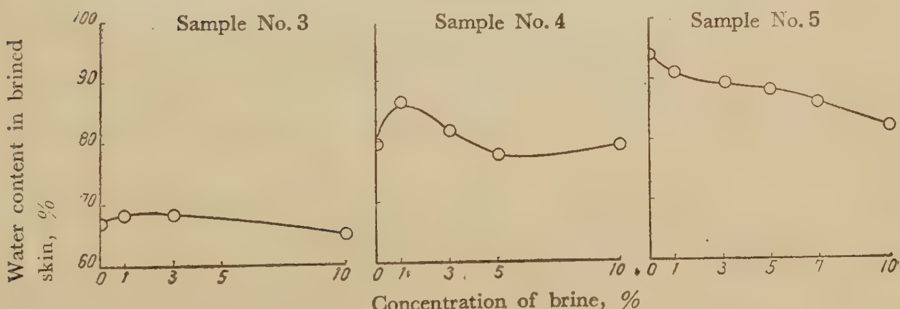


Fig. 7. Water content in brined skin.

従つて食塩水にて処理した皮を著者等の行つたような実験条件にて保蔵する際は，その保蔵効果は食塩の脱水効果によるよりも，食塩の他の性質によるものと考えられる。

食塩の脱水効果は上記のようにその保蔵性は余り大なる影響を有していないようであるが，本実験のすべての試料に於て大約ながら 10% 程度まではその脱水曲線と腐敗曲線とがその傾向を類似し，試料 2,3 及び4は1乃至 2% 附近にてその両曲線が共に最小及び最大値を表わしている。

このような脱水の最小値（これは寧ろ吸水の最大値と云うべきものである）及び腐敗の最大値とが大約同濃度に表われるのは何故であろうか。

コラーゲンの分子間結合が稀薄食塩水にて開裂し，その開裂が食塩水のある濃度にて最大であるという事が知られているが[12]，この事が原因してこの濃度にて最大の吸水が表われ又この濃度にて腐敗し易くなるという事も考えられる，然し著者等の実験によると第8図の如くヨシキリザメ皮のコラーゲンの分子間結合の最も開裂（熱收縮温度の低下より推定）するのは食塩水濃度が 3 乃至 5% 程度であるから，前記脱水及び腐敗の両曲線の最小及び最大値の表われた1乃至 2% とは大分その濃度が異り，上記のような考えにてはこれ等両曲線の最小及び最大値の表われる事は説明出来ないようである。

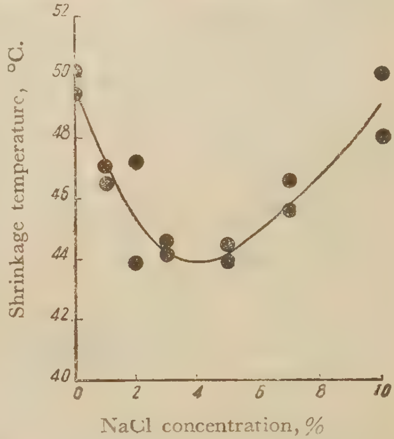


Fig. 8. Change of shirnkage temperature of shark skin in NaCl solution.

前記の如く KAYE, GRASSMANN 等によると立塩漬にて牛皮を完全に保蔵する為には殆んど飽和に近い食塩水を必要とするとの事であるが，著者等の結果によると水洗したサメ皮は5乃至10% 食塩水にて処理すると 30°C にて1週間程度は保蔵出来る。

このように著者等の場合に前記研究者の結果よりも遥に稀薄な食塩水にて一応保蔵の目的を達する事が出来たのは保蔵期間が短かつた事も考えられるが，尚著者等の用いた皮が充分水洗されたものでエキス成分が殆んどなく，又試料に当初附着した細菌が少い事等により低濃度の食塩水にて保蔵出来た[13]とも考えられる。

尚本実験の諸結果にみるごとく食塩水にて処理したサメ皮に於ける食塩の保蔵効果は，食塩水のある濃度にて最小値をしめした後濃度の増加と共に顕著に増大するが，食塩濃度 5% 以上にてはこの効果は濃度の増加により余り増加しない。

摘　　要

（1） 水洗したサメ皮を圧搾すると水分が 45% 前後に減少するまでは水分の減少と共に皮は顕著に腐敗し難くなるが，水分が 45% 以下の場合には水分の増減は皮の腐敗に対し前者のような顕著な影響を現わさない。この結果を第5報にて得た結果（圧搾脱水し繊維束間の広い間隙の水分を殆んど完全に除いたサメ皮の水分量は 42 乃至 45% である）と併せ考えると次のような事が言えるであろう。即ち皮の繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く，細菌の繁殖に関係するのは繊維束間の広い間隙に存在する水分であるようだ。

（2） 水洗したサメ皮は 5 乃至 10% の食塩水にて処理すると 30°C にて 1 週間程度はやゝ完全に保蔵出来るが，2週間保蔵する為には 10% 食塩水にて処理してもやゝ困難である。

（3） 比較的低濃度の食塩水にて処理したサメ皮に対する食塩の保蔵効果は少くとも本実験条件下（保蔵温度 30°C，期間 1 乃至 4 週間）にては食塩の脱水作用によるよりも食塩の他の性質によるものと考えられる。

（4） 上記のような食塩の保蔵効果は食塩濃度５％にて最高に達するようであつた。

終りに本研究に際し御助言を賜つた東海区水産研究所右田正男先生，京都大学木俣正夫先生及び実験に御助力を賜つた有賀富美子氏に深謝の意を呈す。

文　　献

1） 高橋，田中：日水会誌，**19**，185 (1953).
2） 山田：水産試験調査資料，**8**，59 (1941).
3） 西沢：南洋水産情報，**4** (4)，(1940).
4） Thom and LeFevre : *J. Agr. Res.*, **22**, 179 (1921).
5） 木俣：日水会誌，**3**，139 (1934).
6） Wolf and Jones（木俣：食品保蔵学，pp. 253 (1949) より）
7） 高橋，塩川：日水会誌，**18**，1 (1953).
8） 高橋：同　上　**18**，9 (1953).
9） Kaye (1929)（Hausam : *Collegium*, **814**, 55 (1938) より）
10） Grassmann and Hausam（同　上）
11） Stuart and Frey : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **29**, 630 (1934).
12） Theis and Steinhart : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **37**, 433 (1942).
13） Slemmons : *J. Bact.*, **11**, 88 (1926).

速　報　　*Letters to Edditor*

日本海西部の大羽イワシ漁況について――I～II.

児島　俊平
（島根県水産試験場）

On the Fishing Condition of Sardine (Ōba Iwasi) in the Western Japan Sea―― I ～ II

Shumpei KOJIMA

大羽イワシ漁業の島根県沿海に於ける重要性に鑑み，漁況予報の明確を期すべく，1949～1953 年にわたり島根，山口両県沿海で本漁業に従事し，次の如き考察を得たので報告する。

日本海沿海の大羽イワシ漁況は，12 月中旬山口県沿海に出現して行動を起すに始まるが，例年に於て初漁の生起状況は，対馬海峡から東は島根中部沖合にわたつて，水温 17°～18°C，塩素量 18.8‰ 台の接線上に生起されている。水温 17°～18°C，塩素量 19.2‰ 台になるとおゝむね終漁している。これにより，水温の如く塩素量範囲にも比較的一定した適塩分範囲が有り，両範囲の重合により同期間，漁期，漁場が形成され進転するものと思われるから，初漁群の分布は島根中部沖合が北限とし，生起状況より南下群のある事を指摘した。

島根沿海の漁況は隣接海区（山口沿海）とは余り関連性が認められず，豊凶の差が甚だしく，不漁年には約 3 ケ月の漁期空白を生じる。これの要因としては，水温関係よりもむしろ対馬暖流々域の高鹹水団の移動経路に左右されておる。隠岐水道より寒冷水（低鹹）の流入は冬期に甚だしく，強勢年には南下し島根沿海を掩ひ高鹹水団の接岸と北上をさまたげ，浜田沖合より極端に移動経路の沖合偏向をよぎなくさせており，豊漁年の漁場（距岸 2 ～ 5 浬）には漁場は形成されなく，高鹹水団に沿ふ，20～30 浬に漁場が形成されている事が魚群探知器により明白となつたから，今後は約 3 ケ月に渡る漁期空白を消滅さす事が出来る。

一般に大羽イワシが北上の際，隠岐水道を通過するものと考えられているが，出雲半島沖合の漁期は石見沿海に比較して昔往より約 2 ケ月遅れ，3 月に入り高鹹水団の伸長を待つて漁期に入るものである。

能登半島以南海区の豊凶は島根沿海の豊凶に準じるが，隠岐水道の低鹹水の消長は能登以南沿海の低鹹水の消長を物語るもので，一番イワシの接岸を不可能にしている。

雑　　録

○九州支部6月例会　6月6日　於福岡県水産試験場

（1） 東対馬水道に於ける触媒活性分布の測定結果について

河　辺　克　巳（福岡水試）

触媒活性測定結果を直接海況判定資料として実用化する為には，各海域に於ける活性の特徴を知る事が必要であると思われるが，それには多くの資料について測定値の検討が行われなくてはならぬ。この観点から，毎月の本試験場の玄界灘海洋観測に際し活性の測定を行い，その特徴を水温，塩素量，有機物等の測定結果と対比検討し，又活性自身の分布傾向を見た。今回は特に 1953 年5月上旬の資料についての考察結果を述べたが，その結果特に明確な点では対馬暖流の主流部とみられる壱岐，対馬の中央部附近で最高活性 250 位の 5～10 米層と，100～200 の 50 米層とが見られ，又低活性（20 附近）の特に沿岸水系とみられる水塊が沖の島からその東南部にかけて広く張り出しているのが見られた。

（2） 有明海産アキアミ *Acetes japonicus* Kishinouye の生活史について

池　末　　彌（西海区水研）

当海湾においては貝類を除けば，最も漁獲量の多い重要種である。1951 年3月から翌年 12 月まで各地域から採集した材料について産卵期，抱卵数，成長，世代，寿命等について研究した結果，越年世代と夏世代が存在し，後者は更に第一，第二の二世代があることを明らかにした。

（3） 有明海産スミノエガキ及マガキの産卵期

田 中 彌 太 郎（西海区水研）

1952 年，佐賀県の有明海でとつたものについて調べた結果，両種の産卵期は次のようであつた

	スミノエガキ	マガキ
初　期	5 月 下 旬	5 月 上 旬
終　期	9 月 上 旬	11 月 上 旬
盛　期	6 月 上 旬 6月下旬～7月上旬 8月上旬～8月中旬 ———	5月下旬～6月上旬 7 月 中 旬 8月下旬～9月上旬 9 月 下 旬

（4） 魚群聚体拡散に関する理論的一考察

黒　木　敏　郎（鹿児島大学水産学部）

魚群聚体が内的又は外的条件に左右せられて相当濃密にかたまつて在つた状態より洄游移動に転ずる際，一尾についても小群を単位にとつて考えても魚群が拡散的に魚道へ入つて行く事が基本形として考えられる。

最初の地点“源”からかゝる拡散型で移動して来た魚群が漁場に現れる時には，日々の漁獲量が如何に変化するものであろうか。簡単な計算によつて之を求めてみると次のような事が言われる。

「最大漁獲量は初漁日後間もなく生じ，この日を過ぎると漁獲は漸減して終漁日へ赴く。」

そんな実例を漁獲高の実績の中から拾い上げて検討してみると，そこの漁場の広さや到来した魚群が当初何処に源を置いたかなどについて逆計算が利き，漁獲変動の興味ある分析が可能となる。

以上の考え方は，魚群聚体の時間的空間的移動の追究を産卵場推定や漁況予測などへ発展せしめる根本的な考え方である。

（5） 生薑による魚臭の除去について

富安行雄・豊水正道・髙橋喜久雄　（九州大学農学部水産化学教室）

生薑を魚肉に添加することは調味並びに魚臭除去の目的で屢々行われているが，実際に生薑が魚臭除去に

有效であるか，又有效であるとすれば合理的な処理方法が行われているか否かを検討した。

その結果魚体溜液及び浸出液では pH 5.5～6.0 に於て生薑を添加するのが有效であり，浸出液では蛋白質が生薑による脱臭作用を阻害する故に加熱して蛋白質を凝固させてから添加する必要があることが分つた。

庶務報告

学会賞詮衡委員の委員長，副委員長は委員の互選（文書による）の結果下記の通りです。(回答 39 通)

内田恵太郎 6 票，東　秀雄 5 票，中井甚二郎 3 票，大島幸吉，富安行雄，関根　隆，木村喜之助，川本信之各 1 票

票数の多い方から専門別に　委員長　内田恵太郎　副委員長　東　秀雄　と決定しました。

予告

日　時　　昭和 28 年 11 月 4，5，6，7 日

研究発表　4，5 日

シンポジウム　6 日

見学旅行　7 日

場　所　三重県立津市大挮町　三重県立大学水産学部

主　催　日本水産学会並に同中部支部

詳細は追て発表します。

日本水産學会九州支部秋季大会豫告

日時　昭和 28 年 9 月 21. 22. 23. 日

場所　宮崎県延岡市

主催　日本水産学会九州支部

日　程

(第一日)	9 月 21 日 (月)	午前 9 時 ──午後 4 時	研究発表	於 恒富小学校講堂
		午後 6 時より	懇親会	於 旭化成向陽クラブ
(第二日)	9 月 22 日 (火)	午前 9 時より	研究発表	於 恒富小学校講堂
(第三日)	9 月 23 日 (水)	見学		

A 班　高千穂峡及天岩戸方面　会費 35 人の場合約 350 円

所要時間　約 6 時間

B 班　延岡市周辺　所要時間 2 時間

C 班　浦尻湾真珠養殖場　(南水研小鷹丸にて)

所要時間　6 時間

講演申込

講演要旨を添えて，8月末日までに 延岡市土々呂 南海区水産研究所延岡支所 横田滝雄宛申込んで下さい。尚発表の有無に拘らず大会出席の方は，早目に上記宛連絡願います。宿泊所の都合もありますので次の事項も附記して下さい。

a 級　800──1000 円　b 級　600──700 円　c 級　400──500 円　d 級　200　円

日時，場所等変更の節は追而，御通知申します。

準備委員　寺　尾　新

今回19巻1号より本誌の売捌事務を東海書房へ委嘱致しましたから，会員外の本誌購入に関する御照会は一切下記へお願い致します。尚バックナンバーは会員以外にはお分け致しません。

日本水産学会

下記

東京都中野区江古田3の1223
株式会社 東海書房
電話中野(38)4101
振替東京 195270

昭和二十八年七月二十日 印刷
昭和二十八年七月二十五日 発行

第十九巻 第三号

本号定価 120円
（送料別）

編集兼発行者 川田三郎
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所 日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座 東京 59529番

印刷者 加藤松次

印刷所 株式会社 東海書房

発売所 株式会社 東海書房
東京都中野区江古田3の1223
電話中野(38)4101

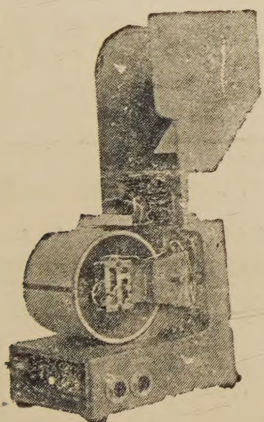
科研水深水溫記錄器

BAHY THERMOGRAPH: S. R. I

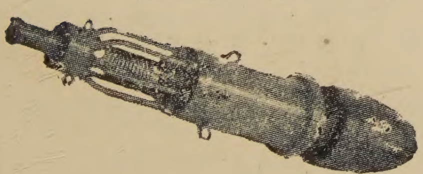
科研

特　徴

科研水深水温記録器は水深と水溫を船上に於て時々刻々自動的に記録し得る計器で深さを変えないでその場所の溫度變化のみを記録する事も可能である。



記　録　部



測溫測深部

（カタログ進呈）

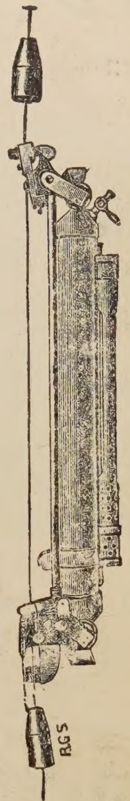
株式会社 **科學研究所**

東京都文京区駒込上富士前町 31 番地

Tel 大塚 (86) 1131——9

海洋観測　水理生物

陸水學　調査器械



ナンセン式顚倒採水器



顚倒寒暖計（防圧式）

◇中央氣象台檢定証付◇

→英國製品及獨逸製品と比較して同等以上の性能を有します（防圧式及被圧式の二種あり）

新野式**ドレッチ**（特許出願中）↓



ドレッチ

種類	口径巾	高サ	長サ	附属
大型	60 cm	15 cm	90 cm	ロープなし
小型	45 cm	12 cm	60 cm	

登録商標 R.G.S.

株式会社 **離合社**

本社　東京都千代田区鍛冶町1-2 太洋ビル

電話 神田 (25) 0773・1513

工場　東京都・浦和市